

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FEVRIER 1914

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

ÉTATS ALLOTROPIQUES
DES CORPS SIMPLES

PAR M.-A. FAUCON

Docteur ès sciences physiques

Pharmacien de 1^{re} classe (Diplôme supérieur)

Chef de travaux pratiques de physique

Chargé d'un cours complémentaire à l'Ecole supérieure de Pharmacie
de Montpellier

MONTPELLIER

IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE

Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1914

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FEVRIER 1914

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

ÉTATS ALLOTROPIQUES DES CORPS SIMPLES

PAR M.-A. FAUCON

Docteur ès sciences physiques

Pharmacien de 1^{re} classe (Diplôme supérieur)

Chef de travaux pratiques de physique

Chargé d'un cours complémentaire à l'Ecole supérieure de Pharmacie
de Montpellier



MONTPELLIER

IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE

Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

—
1914

CONCOURS D'AGRÉGATION DU 25 FÉVRIER 1914

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE

(Chimie et Toxicologie)

JUGES TITULAIRES :

MM. H. GAUTIER, *Président*.

VILLIERS,

BÉHAL,

MOUREU,

LEBEAU,

ASTRE,

FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS :

MM. DELÉPINE,

GUERBET,

VALBUR,

BOUGAULT.

CANDIDATS :

MM. ANDRÉ,

DAMIENS,

DOURIS,

FAUCON,

• LEROUX,

SOMMELET.

INTRODUCTION

Les corps simples sont des substances homogènes qu'il est impossible de décomposer par l'action des agents physiques et chimiques dont nous disposons. Nous devons donc envisager la matière comme formée par un nombre restreint de substances irréductibles, dont la masse se conserve intégralement à travers les diverses transformations que nous pouvons lui faire subir (LAVOISIER) [1].

A cette fixité de la composition chimique devrait correspondre l'identité des propriétés physiques dans des conditions déterminées; il n'en est rien. Les corps simples peuvent se présenter à nous sous des apparences bien différentes, à une même température, sous une même pression. Le cas est très net pour le phosphore blanc et le phosphore rouge, qui sont deux états allotropiques d'un même corps simple; pour l'ozone, forme allotropique gazeuse de l'oxygène; cette différenciation atteint son plus haut degré dans le cas du carbone qui ne peut être caractérisé par ses propriétés physiques.

La coexistence d'une composition chimique identique, avec des propriétés physiques distinctes, a été établie pour la première fois par LAVOISIER, et plus tard par DAVY, dont les expériences montrèrent que le diamant et les différentes variétés de carbone ne forment qu'une seule substance capa-

(1) LAVOISIER. *Œuvres*. Edit. ministérielle, t. I, Paris, 1862.

ble de produire, dans les mêmes conditions, la même quantité de gaz carbonique. Ces faits, d'ailleurs, ne furent pas retenus.

En 1821, MITSCHERLICH (1)* constata que le phosphate dissodique pouvait cristalliser sous deux formes incompatibles; plus tard, il observa que le soufre pouvait également cristalliser sous deux formes bien différentes. Il était donc établi, contrairement aux idées émises par HAÜY, qu'une même composition chimique n'entraînait pas forcément l'identité des caractères physiques.

A ces deux cas, d'autres vinrent bientôt s'ajouter; et sous le nom de *polymorphisme*, on désigna la propriété que possèdent les substances minérales ou organiques de cristalliser sous des formes incompatibles. Les diverses variétés cristallines d'une même substance présentent non seulement des caractères cristallographiques distincts, mais différent encore par toutes les autres constantes physiques.

L'étude approfondie de nombreuses combinaisons organiques montre qu'une même composition chimique correspond très souvent à des propriétés générales différentes; et BERZÉLIUS, en 1831, proposa le mot d'*isomérisation* pour désigner la faculté que possède un seul et même corps d'affecter divers états, à la même température, sous la même pression.

L'étude du cyanogène et du paracyanogène, de l'aldéhyde et de la paralaldéhyde, la formation de la benzine aux dépens de l'acétylène, mettent en évidence qu'une même composition chimique correspond parfois à des propriétés générales, à un volume moléculaire très différents. Ce cas particulier est désigné sous le nom de *polymérie*.

Le polymorphisme, l'isomérisation, la polymérie des corps simples ont toujours présenté un intérêt spécial, et BERZÉLIUS, en 1841, créa le terme d'*allotropie* pour caractériser l'isomérisation des corps simples.

En réalité: polymorphisme, isomérisation, polymérie, allotropie ,

(1) MITSCHERLICH, *Ann. Ch. Phys.*, t. XIX, p. 414, 1821.

sont des termes distincts, désignant un même ensemble de faits caractérisé par la coexistence de propriétés différentes avec une composition chimique identique. Aussi quelques savants, notamment M. H. LE CHATELIER (1), préfèrent donner au terme *allotropie* une signification assez générale pour embrasser tous ces phénomènes. Cependant, l'usage a prévalu de réserver le nom d'*allotropie* pour désigner l'isomérisie des corps simples, à cause de l'intérêt tout particulier de cette étude.

Parmi les 80 corps simples actuellement bien connus, tous ne possèdent pas la même aptitude à former des états allotropiques. Un petit nombre offrent toujours les mêmes caractères physiques et les mêmes propriétés chimiques; les autres, au contraire, présentent de multiples états allotropiques.

Pendant longtemps on a pensé que l'allotropie était un caractère accidentel, propre à quelques éléments. Or, à l'heure actuelle, la généralité de ce caractère s'affirme, et il est fort probable que tous les corps simples sont aptes à présenter, dans des conditions particulières, une ou plusieurs variétés allotropiques. Peut-être même existe-t-il autant de formes allotropiques — pouvant intéresser ou non un même corps simple — que l'on connaît de cas différents d'isomérisie? et ceux-ci sont fort nombreux.

Plusieurs auteurs se sont demandé si l'allotropie était d'ordre physique ou d'ordre chimique. Il est difficile d'établir une démarcation nette entre ces deux classes de phénomènes. L'allotropie est à la fois d'ordre physique et d'ordre chimique; elle présente des transformations réversibles, et d'autres qui ne le sont pas. Certaines de ces transformations allotropiques irréversibles deviennent réversibles en faisant varier suffisamment la pression, tandis que d'autres ne le deviennent jamais, ce qui est bien le caractère considéré pendant fort longtemps comme fondamental de la transformation chimique.

(1) H. LE CHATELIER. *Leçons sur le Carbone, Les Lois Chimiques*, p. 137.

L'étude approfondie des nombreux cas d'allotropie que présentent les divers éléments offre un intérêt scientifique considérable, car les observations faites dans les cas particulièrement simples peuvent être généralisées de proche en proche, à des cas de plus en plus complexes, et finalement doivent permettre d'englober, dans un même corps de doctrine, les changements d'états les plus élémentaires et les combinaisons chimiques ou changements d'états de plus en plus compliqués.

Les corps simples se présentent parfois sous des apparences distinctes, à la même température et sous la même pression, sans que ces différences constituent des états allotropiques particuliers.

Les éléments à l'état *colloïdal* ne forment pas une variété allotropique, puisqu'une simple pulvérisation mécanique, électrique ou chimique suffit pour les obtenir.

Certains auteurs pensent que les suspensions colloïdales d'un même corps, offrant des couleurs différentes, correspondent à des modifications allotropiques distinctes de cet élément. En réalité, la couleur des *granules* est d'un caractère peu important, car elle varie avec la grosseur des grains colloïdaux, les plus gros étant les plus colorés.

Certains éléments à l'état *naissant* possèdent une activité chimique beaucoup plus grande que celle qu'ils ont quelques temps après leur mise en liberté. L'état naissant peut être considéré comme un état allotropique particulier, car la composition chimique étant restée la même, une propriété, au moins, du corps simple, a varié. Cependant, en général, l'état naissant n'est pas regardé comme un état allotropique distinct.

La présence de petite quantité de *substances étrangères* peut déterminer un aspect tout particulier du corps simple et laisser croire à l'existence d'une forme allotropique différente. C'est ainsi qu'on a décrit un phosphore noir, un

soufre bleu, etc. Ce ne sont évidemment pas là de véritables modifications allotropiques.

Dans ce travail, nous parlerons des états allotropiques des corps simples dont on a pu étudier les conditions de transformation réciproque, et les variations progressives ou brusques des propriétés physiques. Ainsi limitée, la question est un cas particulier de l'étude de la mécanique chimique. Aussi avons-nous groupé, dans une partie distincte, les notions actuellement acquises sur les équilibres chimiques, en envisageant les faits qui intéressent, en particulier la mécanique des corps simples.

Cette étude est divisée en deux parties.

Dans la première partie, nous parlerons de l'*allotropie en général*. Dans la deuxième, nous décrirons les *états allotropiques des métalloïdes et des métaux*.

PREMIÈRE PARTIE

DE L'ALLOTROPIE EN GÉNÉRAL

CHAPITRE PREMIER

ETATS ALLOTROPIQUES STABLES

Changement d'état. — En général, lorsqu'on fait varier d'une façon très lente et continue les formes de l'énergie qui agissent sur un corps, les différentes propriétés de ce corps varient d'une façon également continue, et ces variations sont exprimées au moyen de coefficients numériques.

Or, dans certains cas, pour une variation infiniment petite des conditions extérieures (pression, température, etc.), le corps éprouve une variation finie, accompagnée d'une absorption plus ou moins grande d'énergie; on dit que *le corps change d'état* (1).

Les changements d'états physiques (fusion, vaporisation) sont de beaucoup les mieux connus; les autres changements d'états constituent des transformations d'*états allotropiques*

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY. *Cours de chimie*, 1912, p. 64.

avec retour possible à l'état primitif. De tels systèmes sont en équilibre stable.

Allotropie et état physique. — On peut considérer, avec raison, les différents états physiques comme autant d'états allotropiques d'une même substance (1). Le terme d'allotropie cependant, d'après BERZÉLIUS, s'applique aux divers états que peuvent présenter les corps simples solides; ces différentes variétés allotropiques donnent des liquides identiques par fusion, et des vapeurs identiques par sublimation.

Mais, d'autre part, les corps simples pris à l'état gazeux ou à l'état liquide, présentent bien souvent plusieurs propriétés physiques variant progressivement ou brusquement avec la température, et nous ne pourrions passer sous silence les différents états gazeux ou liquides d'un même élément. L'importance est capitale dans le cas de l'ozone, très grande dans le cas du soufre gazeux ou liquide. Aussi admet-on que les corps simples sont susceptibles d'allotropie sous les trois états physiques: solide, liquide et gazeux.

Les états allotropiques d'un même corps simple sont donc autant de milieux homogènes dont les constantes physiques présentent des valeurs différentes, dans les mêmes conditions extérieures. Ce sont autant de *phases* distinctes, dans le sens donné à ce mot par W. GIBBS (2).

Règle des phases. — Un système chimique formé d'un seul constituant est d'autant plus complexe que le corps simple, unique constituant, est capable d'exister sous différentes formes allotropiques; et l'on doit rechercher les conditions dans lesquelles les divers états allotropiques peuvent coexister, soit seuls, soit en présence du liquide ou de la vapeur qu'ils peuvent former.

Nous devons à W. GIBBS une règle simple, permettant de classer les systèmes hétérogènes d'après leur degré de complexité. Cette relation, connue sous le nom de *règle des*

(1) H. LE CHATELIER. *Leçons sur le carbone*, p. 138.

(2) WILLARD GIBBS. *Traduction H. Le Châtelier*,

phases, découle des lois de la thermodynamique; elle s'exprime de la façon suivante :

$$n + 2 - \varphi = v$$

n , indique le nombre de constituants indépendants, égal à l'unité dans le cas de l'allotropie des corps simples;

φ , le nombre des phases formant le système;

v , la variance du système, c'est-à-dire le nombre de variables indéterminées qui peuvent changer sans que l'équilibre du système soit détruit;

2 , le nombre des formes de l'énergie qui agissent généralement sur le système (température et pression).

Représentations graphiques. — Pour représenter les conditions générales d'existence des divers états allotropiques, il est commode de tracer des graphiques en portant les températures en abscisses, et les pressions en ordonnées. Les diagrammes pression-température ainsi obtenus montrent autant de *régions* qu'il y a d'états physiques et allotropiques distincts; chacune des régions fixe les conditions de stabilité d'une phase. Chaque région est limitée par deux *courbes* donnant les conditions où deux phases peuvent coexister en équilibre, c'est-à-dire se transformer l'une dans l'autre d'une façon réversible. Enfin, les courbes d'équilibre se coupent par groupes de trois, en un point appelé *point triple*, qui donne la température et la pression où trois phases peuvent coexister en équilibre.

D'après la règle de GIBBS, les points triples représentent les systèmes invariants: l'unique composant est réparti en trois phases distinctes. Les courbes représentent les systèmes monovariants: pour un composant, on trouve deux phases. Les régions caractérisent les systèmes bivariants: le corps simple n'offre plus qu'une seule phase, le milieu est homogène, la variation de la température et de la pression n'altère en rien l'équilibre tant qu'une nouvelle phase n'apparaît pas.

Les diagrammes sont d'autant plus compliqués que le corps simple peut offrir de nombreux états allotropiques.

Nous ne connaissons que quelques-uns de ces diagrammes, et encore sont-ils incomplets.

Systèmes invariants. Point de transition. — En général, les recherches ont été faites sous une pression définie : la pression atmosphérique. Dans les graphiques représentant les conditions d'équilibre des variétés allotropiques d'un corps, la parallèle à l'axe des températures qui correspond à la pression de 76 cm. coupe :

1° La courbe représentant l'équilibre du liquide en présence de la vapeur en un point qui est le *point d'ébullition*.

2° La courbe représentant l'équilibre du solide en présence du liquide en un point qui est le *point de fusion*.

3° La courbe représentant l'équilibre entre deux états allotropiques du corps simple solide en un point qui a reçu le nom de *point de transition*. On devra trouver autant de points de transition que l'élément peut présenter d'états allotropiques moins un.

Le point de fusion ne se confond donc pas avec le point triple caractérisant le système invariant : solide-liquide-vapeur ; de même, le point de transition n'est pas réellement le point triple caractérisant le système invariant solide, — solide, — vapeur, mais ils sont en général très voisins, ce qui facilite la détermination de ces points invariants (*Fig. 1*).

Systèmes monovariants. Courbe de transition. — Les trois courbes qui concourent à former les points triples limitent les systèmes bivariants qui peuvent exister ; elles représentent elles-mêmes les systèmes univariants possibles. Celles qui déterminent le point triple correspondant au point de transition sont : la courbe de sublimation de la forme₁, la courbe de sublimation de la forme₂, et la *courbe de transition* représentant le déplacement du point de transition sous l'influence de la pression.

En général, les courbes de sublimation des divers états allotropiques solides sont fort peu connues, car les tensions de vapeur étant très faibles, les différences sont délicates à

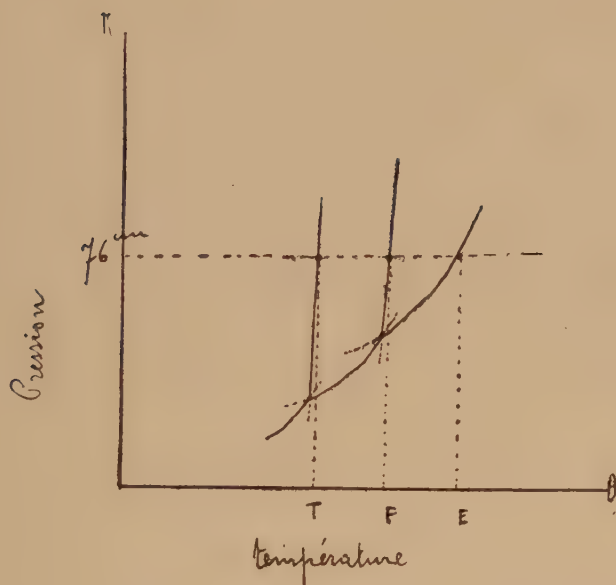


FIG. 1. — Diagramme théorique représentant les changements d'états.

Les points de transformations observés à la pression ordinaire diffèrent légèrement des points de transition ou point triple.

mesurer; cependant on a pu faire ces déterminations dans le cas du phosphore.

Le point de transition, ainsi que le point de fusion, varient sous l'influence de la pression; une augmentation de pression peut élever ou abaisser le point de transformation, de sorte que la courbe de transition peut être inclinée vers l'axe des températures, ou, au contraire, vers l'axe des pressions.

Comme nous l'exposerons plus loin, la direction de la courbe de transition peut être prévue si l'on connaît le changement de volume accompagnant le passage d'une forme dans l'autre. Ainsi, dans le cas du soufre, l'augmentation de pression élève le point de transition de la forme octaédrique dans la forme prismatique.

D'après l'ensemble des recherches faites jusqu'à ce jour, la courbe de transition est pratiquement une droite faiblement inclinée sur l'une ou l'autre des coordonnées. Cette inclinaison est du même ordre que celle de la droite représentant la variation du point de fusion en fonction de la pression; elle est, en moyenne, de un degré centigrade pour une augmentation de pression de 30 atmosphères. Enfin, la disposition des trois courbes univariantes autour du point triple est telle que la prolongation de chacune d'elles, après le point invariant, doit demeurer entre les deux autres courbes.

CHAPITRE II

TRANSFORMATION DES VARIÉTÉS STABLES

Enantiotropie, monotropie, pseudo-monotropie. — En général, deux états allotropiques cristallins d'un même corps simple présentent, sous une pression déterminée, un point de transition où leur transformation réciproque est réversible. Chaque forme possède donc une région d'équilibre stable; et la transformation d'une forme dans l'autre s'opère soit au-dessus, soit au-dessous du point de transition. De tels corps sont dits *énantiotropes*; un exemple bien connu est donné par les deux variétés octaédrique et prismatique du soufre.

Mais il peut arriver que deux états allotropiques cristallins d'un corps simple possèdent un point de fusion distinct. A toutes les températures au-dessus du point de fusion le moins élevé une forme est stable, l'autre ne l'est pas; dans ce cas, il n'y a pas de point de transition, et la transformation des formes cristallines n'est possible que dans une direction seulement. De tels états sont appelés *monotropes*; leur transformation est irréversible.

Ces différences peuvent être, en général, très bien expliquées en admettant que dans le cas des substances énantiotropes le point de transition est au-dessous du point de fusion, tandis que dans le cas des substances monotropes il reste au-dessus, et ne peut être observé que sous de fortes pressions (1). Ces explications, suffisantes dans la majeure

(1) OSTWALD. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. XXII, p. 313, 1897.

partie des cas, ne prouvent pas cependant que dans toutes les transformations monotropes le point de transition se trouve au-dessus du point de fusion des deux états allotropiques.

Le point de transition peut se trouver parfois au-dessous des points de fusion; ce fait constitue la *pseudo-monotropie* (1). Le diamant et le graphite sont probablement des états allotropiques pseudo-monotropes du carbone. Il est aussi fort probable que le phosphore ordinaire et le phosphore rouge représentent un cas de pseudo-monotropie.

Un corps simple, capable de prendre deux états allotropiques cristallins, peut, non seulement, être énantiotrope ou monotrope, mais si l'élément possède plusieurs formes allotropiques cristallines, certaines de ces formes peuvent être énantiotropes entre elles, tandis que d'autres sont simplement monotropes.

On constate cela dans le cas du soufre, dont on connaît huit variétés cristallines différentes. De ces variétés, les formes octaédrique et prismatique seules sont énantiotropes entre elles et présentent un point de transition défini, tandis que toutes les autres formes ne peuvent pas se transformer par voie réversible dans la forme octaédrique ou dans la forme prismatique, étant monotropes vis-à-vis de ces variétés cristallines (2).

Le phosphore est également un corps simple ayant trois états allotropiques distincts, dont deux sont énantiotropes entre eux, le troisième étant monotrope vis-à-vis des deux premiers.

Théorème de H. Le Chatelier. — La règle de W. GIBBS nous permet de connaître le nombre de points invariants et de courbes d'équilibre limitant les régions où les diverses variétés allotropiques sont à l'état stable.

Nous devons à M. H. LE CHATELIER un théorème d'une

(1) B. ROOZEBOOM. *Equilibres hétérogènes*, t. I, p. 177.

(2) B. ROOZEBOOM. *Equilibres hétérogènes*, t. I, p. 181.

extrême généralité qui permet de prévoir l'orientation des différentes courbes formant un point triple.

Ce théorème, connu sous le nom de loi du déplacement de l'équilibre, s'énonce de la façon suivante (1) :

« *La modification produite, dans un système de corps à l'état d'équilibre, par une variation de l'un des facteurs de l'équilibre est de nature telle qu'elle tend à s'opposer à la variation qui la détermine.* »

Cette loi, d'une très grande importance, régit tous les changements des systèmes en équilibre; elle permet de prévoir dans quel sens aura lieu une transformation allotropique, lorsque la température et la pression viennent à varier.

L'élévation de température favorise les transformations allotropiques accompagnées d'une absorption de chaleur. Les variétés endothermiques sont stables à haute température. Les états caractérisés par un groupement moléculaire semi-dissociés, se dissocient davantage, le phénomène absorbant de la chaleur.

Ainsi, par élévation de température, le soufre passe de la modification octaédrique dans la modification prismatique, cette transformation absorbant de la chaleur.

L'ozone, corps endothermique, n'est stable qu'à haute température. La vapeur polymérisée du soufre se simplifie par l'élévation de température.

Inversement, l'abaissement de température provoque l'apparition des variétés stables, dont la formation dégage de la chaleur.

Lorsque la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation est pratiquement nulle, la température n'a pas d'influence sensible sur le déplacement de l'équilibre.

L'augmentation de pression favorise la formation de l'état allotropique qui possède le plus petit volume spéci-

(1) H. LE CHATELIER. *C. R.*, t. XCIX, p. 786, 1884. — *Recherches sur les équilibres chimiques*, Dunod, Paris, 1888.

fique, et détermine toute transformation caractérisée par une diminution de volume.

C'est ainsi que la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique peut être obtenue à température constante par une augmentation de pression, car cette variation correspond à une diminution de volume.

Inversement, toute diminution de pression rend plus stable la variété qui possède le plus grand volume spécifique.

Enfin, l'influence de la pression est nulle si la transformation allotropique a lieu sans variation de volume.

Equation de Clapeyron. — Le déplacement de l'équilibre prévu par le théorème de H. LE CHATELIER peut être calculé à l'aide de l'équation thermodynamique de CLAPEYRON :

$$L = \frac{T}{E} (V - v) \frac{dp}{dt}$$

L , étant la chaleur latente de transformation à la température du point de transition;

$V-v$, la variation de volume lors de la transformation;

T , la température absolue de transition ($273^{\circ} + t$);

E , l'équivalent mécanique de la chaleur, soit 42500, en prenant comme unité la petite calorie, le gramme et le centimètre;

p , la pression, soit 1033 gr. par centimètre carré.

Cette relation, établie par CLAPEYRON dans le cas de la vaporisation des liquides, a été appliquée par MALLARD et H. LE CHATELIER à diverses transformations allotropiques. Elle règle la transformation de tous les systèmes monovariants.

Comme application de la formule de CLAPEYRON, proposons-nous de calculer la variation du point de transition des deux variétés énantiotropes du soufre.

A la température de $95^{\circ},4$ (1), sous la pression d'une atmosphère, le soufre passe de la modification orthorhombique à la modification

(1) REICHER. *Zeit. f. Phys. Chem.*, I, p. 221, 1888.

clinoïambique, en absorbant 2 cal.52 (1). La variation du volume spécifique $V-v = 0^{cc}.0000126$.

on a donc

$$dt = \frac{(273^{\circ} + 95^{\circ},4) \ 0,0000126 \times 1033}{2,52 \times 42500}$$
$$dt = + 0^{\circ},045$$

Le point de transition s'élève à $0^{\circ},045$ pour une augmentation de pression d'une atmosphère.

REICHER a trouvé expérimentalement un changement $0^{\circ},05$. Il s'ensuit que le point de transition s'élèvera de 1° C. pour une variation de $22^{at}22$. Le sens de la courbe de transition est parfaitement défini.

(1) MITSCHERLICH, *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. LXXXVIII, p. 328, 1853.

CHAPITRE III

ETATS ALLOTROPIQUES HORS D'ÉQUILIBRE ET LEUR TRANSFORMATION

Etats hors d'équilibre.— Jusqu'à maintenant, nous avons surtout considéré le cas des variétés allotropiques en équilibre stable, c'est-à-dire pouvant se transformer plus ou moins facilement l'une dans l'autre par voie réversible.

Mais, de même que l'eau peut être refroidie au-dessous de 0°C. sans que la solidification ait lieu, ainsi que l'a établi pour la première fois FAHRENHEIT (1) en 1724, de même nous pouvons constater qu'un état allotropique peut exister, en dehors des limites de son équilibre stable, avec toutes les apparences cependant de la stabilité.

On dit, dans ce cas, que le système est *hors d'équilibre*, en état de *faux équilibre* (2) ou encore en *équilibre métastable*, et la région des diagrammes où cette condition est réalisée est appelée *région métastable*.

Nous avons vu l'analogie qui existe entre le point de transition des deux états allotropiques et le point de fusion du corps solide. Dans les deux cas, le changement d'état a lieu, sous une pression déterminée, à une température définie.

Le point de transition diffère cependant du point de fusion, car chaque état allotropique peut présenter l'état métastable.

(1) FAHRENHEIT. *Phil. Trans.*, t. XXXIX, p. 78, 1724.

(2) DUHEM. *Thermodynamique et Chimie*.

Alors qu'il est possible d'obtenir avec assez de facilité un liquide surfondu, nous ne connaissons aucun cas précis où le solide ait été chauffé au-dessus du point triple sans passer à l'état liquide. La transformation est donc *suspendue* seulement d'un côté du point de fusion. Dans le cas de divers états allotropiques solides, la transformation peut être suspendue dans les deux directions, de sorte que chaque état peut être obtenu dans des conditions métastables.

En général, des diverses variétés allotropiques d'un corps simple, une seule est normalement stable dans des conditions déterminées de température et de pression. Les autres, en état de faux équilibre, ne s'observent que pendant un temps fort variable. Ainsi, par exemple, le soufre prismatique passe après quelques heures à l'état de soufre octaédrique; le phosphore blanc se transforme après un temps très long en phosphore rouge; les différentes variétés de carbone amorphe ne passent jamais spontanément à l'état de carbone cristallisé, forme la plus stable.

Transformation des états hors d'équilibre. Vitesse de transformation. — La transformation des états allotropiques hors d'équilibre diffère complètement de celle de l'état en équilibre stable. En faisant varier la température et la pression, on peut toujours obtenir un système bivariant où deux états se transforment l'un dans l'autre par voie réversible. Pour transformer les variétés métastables, il faut vaincre les circonstances particulières qui les retiennent en état de faux équilibre.

L'étude des agents qui permettent de détruire les causes maintenant un système hors d'équilibre, ainsi que celle des actions qui favorisent l'équilibre métastable, présentent le plus grand intérêt; il en est de même de l'étude de la vitesse avec laquelle se transforment les états hors d'équilibre.

Nous ne savons rien de la nature des résistances passives qui s'opposent non seulement aux transformations allotropiques, au voisinage des points de transitions, mais encore aux transformations des variétés métastables très éloignées

de l'équilibre, et présentant, par suite, une grande tendance aux transformations spontanées.

Quelques faits observés permettent cependant de préciser les conditions dans lesquelles ces résistances sont amoindries ou détruites.

Le *choc*, le *frottement énergétique* provoquent parfois la transformation de la forme instable.

Influence du contact de la forme stable. — Bien souvent il suffit, pour détruire ces résistances, de mettre en présence du système hors d'équilibre une parcelle de l'état stable dans les conditions où l'on se trouve, ou encore un fragment d'une substance isomorphe; la grandeur de la parcelle capable d'amener la transformation est, dans ce cas, excessivement faible.

Mais il n'en est pas toujours ainsi, car si la vitesse avec laquelle le faux équilibre cesse en présence de la forme stable peut être très grande et la transformation paraître instantanée, elle est parfois tellement faible qu'elle devient pratiquement nulle. Ce retard avec lequel s'établit l'état stable accroît beaucoup la difficulté que l'on rencontre, presque toujours, dans la détermination des points de transformation. Il paraît d'autant plus grand que la quantité d'énergie mise en jeu dans la transformation est plus faible (1), et cette apparence de stabilité des formes hors d'équilibre semble liée à la dureté ainsi qu'à la valence des éléments. VAN'T HOFF attribue à cette dernière cause la stabilité apparente de certains composés du carbone manifestement hors d'équilibre dans les conditions ordinaires de température et de pression. On connaît la tendance remarquable que présentent les composés du silicium à prendre et à conserver l'état vitreux, hors d'équilibre.

Comme dernier exemple, nous citerons la variété allotropique de l'étain, connue sous le nom d'étain blanc. Quoique présentant toujours la même apparence, elle est en réalité hors d'équilibre dans les conditions ordinaires de tempéra-

(1) H. LE CHATELIER. *Leçons sur le Carbone*, p. 142.

ture et de pression (1). Or, nous possédons des objets en étain fabriqués il y a plusieurs centaines d'années, et ce n'est que très exceptionnellement qu'on a pu constater la transformation spontanée de l'étain blanc en la modification grise, seule stable dans les conditions extérieures ordinaires.

Influence des dissolvants. — Un des moyens les plus employés pour faciliter la formation de l'état stable est d'avoir recours à un liquide pouvant dissoudre les états solides.

A une température donnée, la forme la moins stable possède toujours la tension de vapeur et le coefficient de solubilité le plus élevé; mais au point de transition la tension de vapeur des deux formes devient identique; il s'ensuit qu'à une température donnée, la solubilité de la forme la moins stable est plus grande que celle de la forme stable, mais qu'au point de transition la solubilité des deux formes devient identique (2).

Dans ces conditions, si l'on met deux états solides en contact avec un solvant, l'état le moins stable se dissoudra en plus grande quantité que l'état le plus stable; la solution ne tarde pas à devenir sursaturée par rapport à l'état le plus stable, et celui-ci se dépose. Une transformation progressive de la forme la moins stable a donc lieu par l'intermédiaire du solvant (3).

Quoique, en général, les dissolvants facilitent la transformation d'une variété allotropique dans l'autre, ils peuvent aussi la retarder, ainsi que le montrent les recherches de REINDERS (4).

(1) E. COHEN et C. VAN EYK. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXX, p. 601, 1899.

(2) J. MEYER. *Zeits. Anorg. Chem.*, t. XXXIII, p. 140, 1902; *Solubilité des variétés orthorhombique et clinorhombique du soufre.*

(3) E. COHEN. *Transformation de l'étain blanc en étain gris en présence d'une solution de chlorure d'étain ammoniacal.* *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXIII, p. 58, 1900.

(4) REINDERS. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XXXII, pu. 506, 1899.

La vitesse de transformation diminue avec la viscosité du solvant utilisé (KASTLE et REED) [1].

Influence des catalyseurs. — La présence d'une petite quantité de différentes substances a une grande influence sur la vitesse de transformation. C'est ainsi qu'en catalysant par l'iode, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est accélérée; on obtient la variété stable à une température notablement moins élevée que par l'action de la chaleur seule.

Influence des radiations. — La lumière solaire; les radiations émises par l'étincelle jaillissant dans la vapeur de mercure contenue dans un tube de quartz, celles émises par les corps radio-actifs; l'étincelle électrique, agissant surtout par sa haute température, sont des agents bien connus capables de faire cesser l'équilibre métastable.

Influence de la température. — L'influence de la température est considérable et mérite une étude approfondie, car elle peut s'exercer dans des sens bien différents. Elle déplace les conditions de l'équilibre stable et elle peut atténuer ou favoriser les résistances passives qui s'opposent aux transformations allotropiques. C'est surtout le deuxième fait qui domine.

Au-dessus du point de transition, ces deux actions s'ajoutent; et la vitesse de transformation augmente constamment quand on élève la température.

Au-dessous du point de transition, les deux actions agissent en sens inverse, et plus on abaisse la température, plus l'action sur le changement du point d'équilibre est moindre. On atteindra donc une température à laquelle la vitesse passera par un maximum. Un abaissement de température au-dessous de ce point provoque une diminution rapide de la vitesse de transformation.

La température à laquelle la vitesse atteint son maximum

(1) KASTLE et REED. *Amer. Chem. Journal*, t. XXVII, p. 209, 1912.

n'est cependant pas définie et peut être altérée par des causes variées, ainsi que COHEN (1) l'a trouvé pour la transformation des deux modifications énantiotropes de l'étain.

Ce qui est incertain et mal connu dans le cas des transformations des variétés allotropiques solides est beaucoup plus net pour la vitesse de cristallisation des liquides sur-fondus.

Les expériences anciennes de GERNEZ (2) sur le soufre et le phosphore en surfusion, de MOORE (3), de TAMMANN (4) et de ses élèves, ont établi avec certitude l'existence d'un point où la vitesse de cristallisation atteint une valeur maximum caractéristique pour chaque substance. Cette valeur se maintient constante dans un intervalle de température souvent assez étendu, puis devient de plus en plus petite pour arriver à une vitesse nulle. Le milieu devient de plus en plus visqueux, et finalement le liquide prend l'aspect d'une masse vitreuse qui demeure pratiquement permanente, souvent même au contact du solide cristallisé.

On peut provoquer en général la cristallisation spontanée des corps à l'état vitreux, ayant subi une véritable trempe, en les réchauffant très lentement, surtout aux environs du point de transition. Mais bien souvent il ne nous est pas possible de faire cesser l'instabilité particulière des *états trempés*.

L'étude de la vitesse de cristallisation aux températures légèrement supérieures au point de vitesse maximum, montre que la vitesse est diminuée par l'addition de substances étrangères. La diminution de la vitesse de cristallisation paraît être la même pour des quantités équimoléculaires de substances différentes. Certains auteurs ont même pensé qu'il y avait là une propriété colligative permettant de

(1) E. COHEN. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XXXIV, p. 581, 1900.

(2) GERNEZ. *C. R.*, t. XCV, p. 1278, 1882; t. XCVII, p. 1298, p. 1366, p. 1433, 1884.

(3) MOORE. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XII, p. 545, 1893.

(4) TAMMANN. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XXIII, 29, 1896-1898, etc.

déterminer les poids moléculaires (1). D'après les travaux de PADOA (2) et de DREYER (3), on rencontre ici certaines des anomalies bien connues que présentent les déterminations cryoscopiques.

Règle d'Ostwald sur les transformations successives. — Les recherches sur l'allotropie, ce terme étant pris dans le sens le plus général, établissent que, très fréquemment, ce n'est pas la forme la plus stable, dans les conditions où l'on opère, qui prend directement naissance, mais bien la forme la plus proche hors d'équilibre; celle-ci se transforme peu à peu dans la forme stable.

OSTWALD (4) a érigé cette particularité en règle générale. Cette règle explique la formation des formes métastables, des corps monotropes, qui autrement ne pourraient être obtenus. Les faits observés sont fort nombreux.

Le soufre liquide brusquement solidifié se prend en une masse amorphe, et la cristallisation ne survient qu'après quelque temps seulement.

Le soufre en solution benzénique, alcoolique, sulfocarbonique, etc., cristallise le plus souvent à la température ordinaire sous la forme clinorhombique, et les cristaux moins stables, dans ces conditions, se transforment par la suite en cristaux orthorhombiques. Un fait analogue a été observé dans la transformation des formes monotropes du soufre (5).

La condensation de la vapeur de phosphore donne le phosphore blanc métastable; le phosphore rouge ne se forme

(1) E. VON PICKARDT. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XXXXII, p. 17, 1902.

(2) M. PADOA. *Accad. Lincei Atti.*, t. XIII, p. 329, 1904.

(3) F. DREYER. *Zeits. Phys. Chem.*, t. XXXXVIII, p. 467, 1904.

(4) OSTWALD. *Traité de chimie inorganique*, Leipzig, 2^e éd., p. 210.

(5) Nous pourrions multiplier les exemples. Bien souvent les synthèses organiques laissent séparer des liquides, des masses vitreuses qui passent plus tard à l'état cristallisé le plus stable. Dans les opérations de l'analyse chimique, les précipités obtenus rapidement au sein de solutions concentrées, présentent parfois des formes amorphes moins stables et plus solubles.

qu'à la longue, sous l'influence des facteurs capables d'accélérer la vitesse de transformation.

S'il n'est pas toujours possible d'observer la formation de la variété la moins stable, cela peut être uniquement dû à la grande vitesse de transformation de la variété hors d'équilibre dans la variété stable.

Cependant les actions qui permettent d'obtenir une forme métastable déterminée sont loin d'être connues, et la règle d'Ostwald doit être simplement retenue comme une généralisation de faits, qu'on retrouve très fréquemment dans les transformations étudiées.

Obtention des variétés hors d'équilibre. — D'après les recherches faites sur la vitesse de transformation des états hors d'équilibre, on peut obtenir et conserver les variétés allotropiques métastables en abaissant rapidement et énergiquement la température. L'ozone, et tous les corps stables à très haute température, existent dans les conditions ordinaires de température et de pression dans un état analogue à l'état trempé des corps solides.

Si l'on tient compte de l'influence de la température sur l'accélération de la vitesse de transformation, on voit que la formation de la variété la moins stable sera plus difficile à observer dans les systèmes surchauffés que dans les systèmes surfondus, soumis à une basse température.

Dans le cas où les modifications allotropiques sont énantiotropes, il est plus difficile d'obtenir la variété la moins stable. Le fait est possible à la condition que les deux variétés aient un solvant commun, et que la vitesse de cristallisation de la forme stable soit très faible. On peut atteindre alors la température où, malgré son coefficient de solubilité plus grand, la variété la moins stable peut précipiter et cristalliser, si cependant sa vitesse de cristallisation est suffisante (1).

(1) H. LE CHATELIER. *Leçons sur le carbone*, p. 146.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION

Pour déterminer la température à laquelle deux états allotropiques d'un corps simple se transforment l'un dans l'autre, on a recours à des méthodes fort variées. Le choix de ces méthodes dépend essentiellement des éléments soumis à l'expérience, et des formes allotropiques dont on veut étudier la transformation.

Pour quelques éléments, il est souvent possible d'employer plusieurs méthodes; mais toutes ne conviennent pas également, et les températures de transformation obtenues par les différentes méthodes ne sont pas toujours identiques. On peut même observer une différence de plusieurs degrés. Aussi, dans chaque cas, convient-il de choisir la méthode qui se prête le mieux à l'observation.

Toute propriété physique changeant brusquement au point de transition peut être employée pour cela. Il suffit, en général, de chauffer progressivement le corps, en mesurant la variation d'une de ses propriétés physiques en fonction de la température. Un changement brusque dans la loi de variation accuse la transformation d'un état allotropique dans un autre. On choisira, suivant le cas, la propriété dont les variations sont les plus accentuées, ou d'une mesure plus commode.

Méthodes dilatométriques. — Ces méthodes sont basées sur la variation plus ou moins grande de volume qui accom-

pagne la transformation; la température du point de transition est celle où survient le changement de volume.

On emploie à cet effet le dilatomètre, sorte de thermomètre volumineux, contenant un liquide sans action sur le corps simple qu'on étudie, ou, encore mieux, capable d'en dissoudre une légère quantité; on introduit l'élément en petites parcelles, on scelle le dilatomètre à la lampe.

Deux méthodes peuvent être employées pour fixer le point de transition à l'aide de cet appareil.

A. — La première consiste à chauffer progressivement et très lentement la température du B.-M. où est plongé le réservoir du dilatomètre; le niveau du liquide dans la tige varie d'une façon continue, la dilatation de la première variété allotropique étant régulière. Au voisinage immédiat de la température de transformation, on observe un déplacement brusque du niveau du liquide. Ce déplacement est dû au changement de volume qui accompagne la transformation. Après le point de transition, la dilatation redevient régulière, et le niveau du liquide dans la tige varie d'une façon lente et continue.

Comme contrôle, on laisse refroidir l'appareil; on doit retrouver les mêmes phénomènes en sens inverse.

B. — La deuxième méthode est basée sur le fait qu'au-dessous ou au-dessus du point de transformation, le passage d'une forme dans l'autre peut avoir lieu; au point de transition aucun changement ne survient.

On introduit dans le réservoir du dilatomètre un mélange des deux états allotropiques réduits en menus fragments, ainsi qu'un liquide convenablement choisi. On scelle à la lampe, et on place l'appareil dans un B.-M. à température constante.

De temps à autre, on lit la hauteur du ménisque sur la tige, et l'on observe s'il survient une contraction ou une dilatation.

Si l'on constate une dilatation, on fait varier la température du thermostat jusqu'à ce qu'une contraction progressive ait lieu. Le point de transition doit se trouver

entre ces deux températures; et en répétant les déterminations il est possible de réduire à 1°C. la différence des températures où l'on constate la dilatation ou la contraction. Le point de transition est ainsi fixé à 0°,5 près.

Dans le cas du soufre, REICHER (1) a trouvé les résultats suivants: à la température de 95°,1, il y a contraction et passage de la modification clinorhombique à la modification orthorhombique, le volume spécifique de la première forme étant plus grand que le volume spécifique de la seconde. A la température de 96°,1, il y a dilatation, et passage de la modification orthorhombique à la modification clinorhombique. A 95°,6, on n'observe ni contraction, ni dilatation; cette température est dans celle du point de transition, à la pression sous laquelle on opère. — La pression, dans le dilatomètre, est égale dans ce cas à 4 atmosphères. — L'équation de CLAPEYRON permettra de calculer la valeur du point de transition sous la pression d'une atmosphère. La différence est légère, car la variation de volume et la chaleur latente de transformation sont elles-mêmes très faibles.

Méthodes tonométriques. — Les diverses formes allotropiques d'un élément présentent, lorsqu'elles sont mesurables, des tensions de vapeur différentes: les formes hors d'équilibre ayant, à une même température, une tension de vapeur plus élevée que celle de la forme en équilibre stable. Au point de transition, ou plus exactement, au point triple correspondant, la tension de vapeur de deux états distincts est identique.

On se sert, pour cette étude, de tonomètres, et particulièrement de tonomètres différentiels, tels que celui de BREMER-FROWEIN (2), ou celui décrit tout récemment par M. FOUARD (3). Le liquide contenu dans le tonomètre doit

(1) REICHER. *Loc. cit.*

(2) BREMER-FROWEIN. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. I, p. 5, 1887; *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. XVII, p. 52, 1895.

(3) E. FOUARD. Tonométrie différentielle. *Journal de Physique*, 5^e série, t. III, p. 629, août 1913.

présenter les mêmes propriétés que celui employé dans les méthodes dilatométriques. Nous devons ajouter que les méthodes tonométriques sont délicates à appliquer et sujettes à plusieurs causes d'erreurs; la principale réside dans la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit et la difficulté de maintenir la température constante pendant ce long espace de temps.

Mesures de solubilité. — La température du point de transition peut être fixée au moyen des mesures de solubilité. Nous savons que la tension de vapeur d'une solution est liée au coefficient de solubilité de la substance dissoute. Au point triple, et pratiquement au point de transition, deux états allotropiques d'un même corps, solubles dans un même solvant, auront un coefficient de solubilité identique, la tension de vapeur des deux solutions l'étant aussi.

Au-dessus ou au-dessous du point de transition, une forme étant hors d'équilibre aura une tension de vapeur plus grande, un coefficient de solubilité plus élevé.

Les mesures de solubilité s'effectuent à l'aide d'une technique qui varie selon le degré de volatilité du solvant employé, suivant la température à laquelle les déterminations sont faites.

Méthode thermométrique. — Cette méthode consiste à chauffer lentement la variété qu'on désire transformer, en suivant avec attention la température indiquée par un thermomètre sensible dont le réservoir plonge dans le corps étudié.

Lorsqu'on chauffe un corps capable de présenter plusieurs états allotropiques, la température s'élève uniformément jusqu'à ce que le point de transformation soit atteint, et demeure constante pendant tout le temps de la transformation.

On note la température de minute en minute, par exemple, et l'on constate, au point de transition, un arrêt dans les indications du thermomètre. En général, le point de

transition obtenu est trop élevé, car il se produit un retard dans la transformation.

On observe également un arrêt semblable dans la lecture thermométrique en laissant refroidir progressivement le corps; mais comme l'on constate un retard dans la transformation en sens inverse du premier, les deux températures stationnaires, fixant le point de transition, peuvent différer de plusieurs degrés.

Méthodes calorimétriques. — A. — L'étude des chaleurs spécifiques, en fonction de la température, permet de caractériser les formes allotropiques d'un même corps, et de déterminer la température où elles se transforment l'une dans l'autre.

B. — D'autre part, les diverses variétés d'un même élément dégagent ou absorbent des quantités différentes de chaleur en agissant sur un même corps, pour donner un même composé.

La différence des chaleurs mises en jeu dans les deux cas, mesurée au calorimètre, permet de différencier les deux variétés et de calculer la chaleur absorbée ou dégagée dans leur transformation.

Méthodes optiques. — On peut aussi fixer le point de transition en notant la température à laquelle survient une modification dans l'apparence du corps simple, telle que le changement de couleur ou de la forme cristalline.

Si le corps simple est transparent et anisotrope, on peut suivre la variation de la double réfraction en fonction de la température, à l'aide d'un microscope polarisant, dont la platine sera munie d'un bain d'air à température constante.

Méthodes électriques. — L'emploi des méthodes électriques est assez limité; mais, dans les cas où elles sont applicables, les résultats trouvés sont particulièrement précis. Deux méthodes sont utilisées.

A. — La première est basée sur des mesures de résistance électrique. Chaque forme allotropique possède une

résistivité particulière, dont la loi de variation, en fonction de la température, change brusquement au point de transition. Ainsi l'étude de la résistance électrique du fer montre qu'il survient, à la température de 900° , un changement brusque dans la direction de la courbe représentative de cette résistance. A cette température le fer β se transforme en fer γ .

B. — La deuxième méthode est basée sur la mesure des forces électro-motrices.

Si l'on plonge deux électrodes d'un même métal, unies par un fil conducteur, dans la solution d'un sel de ce métal, contenue dans deux vases différents reliés par un tube adducteur, le potentiel des deux électrodes sera le même; aucun courant ne circule dans le fil.

Mais si les deux électrodes sont formées de deux états allotropiques d'un même élément bon conducteur, on constate une différence de potentiel, et l'apparition d'un courant dans le fil qui relie les deux électrodes. Une différence de potentiel s'établit par exemple quand on plonge deux électrodes, l'une d'étain blanc, l'autre d'étain gris, dans un système de vases contenant une solution de sulfate de zinc.

En chauffant le système au-dessus du point de transition, le courant change de sens. A la température de transformation il n'existe plus de différence de potentiel, aucun courant ne circule dans le fil conducteur. Par cette méthode, COHEN a pu déterminer le point de transformation des variétés blanche et grise de l'étain.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉTATS ALLOTROPIQUES DES MÉTALLOÏDES

HYDROGÈNE

L'hydrogène gazeux, préparé depuis un certain temps, présente une activité chimique assez peu prononcée, et ne réagit sur la plupart des corps qu'à une température voisine de 500°C.; mais au moment même où il prend naissance dans une réaction, son activité chimique est bien plus grande.

Cette activité particulière est attribuée à un état spécial de l'hydrogène : *l'état naissant*.

L'hydrogène naissant, au moment de sa formation, posséderait des propriétés réductrices particulières, parce que les liaisons unissant les atomes dans la molécule n'ont pas encore atteint leur valeur définitive et sont plus ou moins relâchées. Pour certains savants, si l'hydrogène, à l'état naissant, est doué d'une activité chimique plus grande qu'à l'état ordinaire, cela tient surtout à ce que l'hydrogène, au moment où il est libéré d'une combinaison, se trouve accompagné de toute la quantité de chaleur produite pendant sa mise en liberté, les réactions qui fournissent le gaz actif

étant toujours exothermiques (1). Cette quantité de chaleur dégagée est variable suivant le mode de formation de l'hydrogène, ce qui explique la différence observée dans l'activité spéciale de ce gaz à l'état naissant.

L'énergie ainsi libérée sert à vaincre les résistances passives qui s'opposent à l'action de l'hydrogène.

L'hydrogène *occlus* dans certains métaux, tels que le palladium, le platine, le cuivre, etc., est également beaucoup plus actif que le gaz à l'état libre. LORD RAMSAY considère l'hydrogène *occlus* comme étant à l'état *atomique*.

L'hydrogène, en présence de certains métaux divisés, tels que la mousse de platine, ou encore le nickel, le cobalt, le fer, le cuivre, récemment réduits de leurs oxydes, possède une activité chimique remarquable mise en évidence par les beaux travaux de MM. SABATIER (1), SENDERENS et leurs élèves.

L'activité de l'hydrogène *occlus*, de l'hydrogène en présence des métaux divisés, n'est pas due à une variété allotropique nettement caractérisée de ce gaz.

Il en est de même de la modification chimiquement active de l'hydrogène obtenue dernièrement par I. LANGMUIR (2), en chauffant vers 1,500° un fil de tungstène, de platine ou de palladium, dans une atmosphère d'hydrogène, sous pression très réduite. Après refroidissement, le gaz ainsi obtenu se combine directement au phosphore pour donner PH_3 , et semble aussi se combiner à l'oxygène. D'après l'auteur, on obtiendrait, dans les conditions de ses expériences, l'hydrogène à l'état *atomique*.

Tout récemment, Sir J.-J. THOMSON (1) a décrit un nouveau gaz de poids atomique égal à 3, qu'il a appelé « X^3 ».

(1) D. TOMMASI. *B. Soc. Ch.* (2), t. XXXVII, p. 148, 1882.

(2) P. SABATIER et J.-B. SENDERENS. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1358; 1897 et *passim*.

(3) I. LANGMUIR. *Am. Chem. Soc.*, t. XXXIV, p. 1310-1325, 1912.

(4) J.-J. THOMSON. *Sur les applications de la méthode des rayons positifs*. Conférence faite à Londres devant la Royal Institution le 17 janvier 1913.

Ce gaz, d'après l'auteur, doit être un état allotropique de l'hydrogène (H^3). ou un nouvel élément. Il prend naissance dans l'action des rayons cathodiques, fournis par un tube de Crookes en activité, sur certains métaux, tels que le nickel, le fer, le cuivre, le plomb et le zinc.

Diverses recherches ont récemment mis en évidence la propriété que possèdent les métaux de retenir des quantités considérables de gaz, parmi lesquels l'hydrogène, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone sont les plus abondants. Ces gaz sont libérés sous l'influence d'une température élevée, maintenue pendant longtemps.

Lorsque, en chauffant, le dégagement cesse, l'action des rayons cathodiques le rétablit de nouveau. Dans un premier traitement, il se dégage à la fois de l'hélium et du nouveau gaz; mais, dès le deuxième traitement, l'action des rayons cathodiques provoque uniquement le dégagement du gaz X_3 .

L'émission du nouveau gaz reste constante, quelle que soit la durée du bombardement. Il semble donc que le gaz X_3 est engendré par l'action des rayons cathodiques sur les métaux essayés. Ceci établirait la désintégration du métal, et serait un argument en faveur de la nature élémentaire du nouveau gaz.

Cependant, certains faits remarquables dans l'action des rayons cathodiques sur le plomb et sur le fer, portent à penser que le gaz X_3 se trouve tout formé, à l'état occlus, dans le métal. Sir J.-J. THOMSON pense qu'on doit le considérer comme une variété allotropique de l'hydrogène, dans une seule molécule. Ce polymère devrait posséder les caractères suivants: être très stable, résister à l'action de l'oxygène, ne pas être décomposé par l'action prolongée de l'étincelle électrique. Mais les expériences de Sir J.-J. THOMSON ne sont pas définitives; nous ne pouvons que signaler ici, sans insister, cet état allotropique particulier de l'hydrogène.

IODE

Les divers états allotropiques de l'iode ne sont pas nettement caractérisés; mais cependant, dans bien des circonstances, ce métalloïde présente des propriétés physiques différentes, trahissant des états moléculaires distincts.

IODE EN VAPEUR. — Les divers expérimentateurs qui ont déterminé la densité de vapeur de l'iode, ont trouvé qu'entre 300° et 600° cette densité est normale, et correspond à la grandeur moléculaire I^2 . Au-dessus de 600°, la densité de vapeur décroît progressivement, et, d'après les recherches de CRAFTS et MEIER (1), vers 1500° elle prend une valeur correspondant à l'atome I.

Récemment, M. BJERRUM (2), en déterminant les pressions maxima développées par les explosions du gaz tonnant mélangé d'acide iodhydrique, a trouvé qu'à la température atteinte (3000°), la vapeur d'iode est complètement dissociée en atomes. Cet auteur a pu déterminer la chaleur de formation de la molécule I^2 , qu'il évalue à 35^{cal.}7.

Donc, l'iode en vapeur peut exister sous deux états différents que l'on peut considérer comme de véritables états allotropiques. L'un stable au-dessous de 600°, correspond au poids moléculaire I^2 , l'autre stable au-dessus de 1500° correspond au poids moléculaire I; aux températures élevées l'iode devient monoatomique. Enfin, entre 600° et 1500°, la vapeur d'iode contient des proportions variables des deux états de l'iode formant un système semi-dissocié, en équilibre.

Des considérations analogues à celles données à propos

(1) CRAFTS et V. MEIER. *C. R.*, t. XCII, p. 39, 1881.

(2) N. BJERRUM. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. LXXXI, p. 281-297, 1912.

de la densité de vapeur de l'iode se retrouvent également dans le cas du chlore et du brome; la molécule de ces éléments devient monoatomique aux températures élevées.

IODE DISSOUS. — L'iode se dissout en quantité plus ou moins grande dans l'eau et dans différents solvants organiques; les dissolutions obtenues possèdent une coloration différente. Les solutions dans l'eau, l'alcool, l'éther, sont plus ou moins brunes; la solution benzénique est rouge violacée; les solutions dans le chloroforme, le sulfure de carbone sont violettes. H. GAUTIER et G. CHARPY (1), en opérant avec 15 dissolvants différents, ont obtenu une série presque continue de couleurs allant du brun au violet, en passant par le rouge.

Ces diverses colorations tendent à montrer que l'iode dissous peut posséder différents états moléculaires.

Les déterminations cryoscopiques de PATERNO et NASINI (2) conduisent à admettre, pour l'iode dissous dans l'acide acétique et dans la benzine, un poids moléculaire variant entre I^2 et I .

Les recherches tonométriques de MORIS LCEB (3) assignent à l'iode dissous dans le sulfure de carbone une complexité moléculaire variant entre I^2 et I^3 , et à l'iode dissous dans l'éther une grandeur moléculaire égale à I^4 .

Les recherches cryoscopiques faites par H. GAUTIER et G. CHARPY, sur quelques-unes des solutions qu'ils ont préparées, ont montré que l'état moléculaire de l'iode dans les solutions brunes correspond à I^4 , et tend vers la valeur I^2 dans le cas des solutions violettes.

La complexité de l'iode dissous serait donc fort variable, et semble dépendre de la nature du dissolvant.

D'autre part, H. GAUTIER et G. CHARPY ont trouvé que les différences de couleur des solutions d'iode correspondent à des différences dans l'action chimique de cet élément.

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY. *C. R.*, t. CX, p. 189, 1890.

(2) PATERNO et NASINI. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XVIII, p. 179, 1888.

(3) MORIS LCEB. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. II, p. 212, 1888.

Ainsi, en présence de l'amalgame de plomb, les solutions violettes d'iode donnent un précipité vert d'iodure mercurieux, tandis que les solutions brunes provoquent la formation du précipité jaune d'iodure de plomb (1).

Pour un certain nombre d'auteurs, la couleur des solutions d'iode dépend essentiellement de la nature du dissolvant.

D'après A. LACHMANN (2), les solutions sont uniquement brunes ou violettes; l'iode donne des solutions brunes avec les solvants non saturés, et violettes avec les solvants saturés. D'après cet auteur, les solutions brunes tendent à devenir violettes sous l'action de la chaleur. D'autre part, d'après WIEDEMANN (3), les solutions violettes sulfocarboniques d'iode tendent à devenir brunes aux basses températures. A -40°C ., l'iode, dissous dans la pyridine, possède un poids moléculaire correspondant à I^2 (4).

Les recherches cryoscopiques de BECKMANN et STOCK (5), confirmées par celles de STRÔMHOLM (6); les mesures de KRÜSS et THIELE (7) qui ont cryoscopé l'iode dans des solvants les plus divers, liquides ou solides à la température ordinaire, conduisent tous ces auteurs à n'admettre, comme poids moléculaire de l'iode dissous, qu'une seule valeur, semblable à celle de sa vapeur, et correspondant à I^2 .

Les déterminations ébullioscopiques conduisent aussi au même résultat. Il en est de même des mesures faites sur la conductibilité électrique des solutions d'iode, sur le partage de l'iode entre divers dissolvants.

L'étude spectroscopique et spectrographique des solutions diversement colorées d'iode a donné lieu à un certain nombre de travaux. En général, les dissolutions se comportent comme un mélange de substances absorbantes. Les solu-

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY. *C. R.*, t. III, p. 645, 1890.

(2) A. LACHMANN. *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXV, p. 50, 1903.

(3) WIEDEMANN. *Pogg. An.* (2), t. XLI, p. 299, 1890.

(4) NIESCHER et WAENTIG. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXVII, p. 17, 1909.

(5) BECKMANN et STOCK. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. XVII, p. 106, 1895.

(6) STRÔMHOLM. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. XLIV, p. 721, 1904.

(7) KRÜSS et THIELE. *Zeit. Anorg. Chem.*, t. VII, p. 52, 1894.

tions brunes laissent passer le rouge, et les solutions violettes laissent passer le rouge et le violet du spectre visible. Quant à l'absorption dans l'ultra-violet, elle croît rapidement avec la concentration, et dépend, pour les solutions diluées, de la nature du dissolvant.

Les recherches les plus récentes sur ce sujet sont celles de P. WAENTIG (1) qui a étudié spectrographiquement l'absorption des dissolutions d'iode dans 12 solvants divers, en faisant varier la température dans de larges intervalles (-90° à $+19^{\circ}$). D'après cet auteur, les solutions d'iode contiennent des produits d'addition de l'iode et du dissolvant facilement dissociables.

Dans les solutions violettes, une élévation de température favorise le dédoublement de ces combinaisons peu stables, et un abaissement de température provoque leur formation. L'effet inverse est observé dans le cas des solutions brunes. Enfin, pour quelques solutions, on peut passer d'une coloration à l'autre par voie réversible, en faisant varier la température.

En résumé, toutes ces variations de couleurs sont dues, pour certains auteurs, à des condensations moléculaires distinctes de l'iode; pour d'autres, elles révèlent l'existence de combinaisons différentes entre l'iode et le dissolvant..

IODE SOLIDE. — Quelques auteurs ont recherché si l'iode solide n'existait pas sous différents états allotropiques.

L'iode se dissout avec une absorption de chaleur variable, suivant la nature du dissolvant employé; mais M. BERTHELOT (2) a montré qu'avec un même solvant les chaleurs de dissolution étaient toujours identiques, quel que soit le procédé employé pour obtenir l'iode étudié. Dans tous les cas, la molécule d'iode correspond à I^2 .

V. KURBATOW (3), en 1907, a cherché à préparer des modifications allotropiques de l'iode; et en étudiant les cristaux

(1) WAENTIG. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. LXVIII, p. 513, 1909.

(2) M. BERTHELOT. *Thermochimie*, t. II, p. 56.

(3) V. KURBATOW. *Zeit. Anorg. Chem.*, t. LVI, p. 230, 1907.

qui se séparent des différentes solutions, cet auteur a décrit deux types distincts. L'iode peut se déposer, soit en masses dendritiques, dont les éléments appartiennent au système clinorhombique (1), soit en tables orthorhombiques. Aucune relation ne paraît exister entre les cristaux et la couleur des solutions où ils se sont formés. Les dendrites se forment de préférence à basse température, et les cristaux orthorhombiques par évaporation des solutions à chaud. Les dendrites se produisent aussi par sublimation, en opérant la condensation de la vapeur au-dessous de 47° ; la vapeur d'iode se condense à température plus élevée, sous forme de cristaux orthorhombiques. D'autres propriétés différencient également ces deux variétés de l'iode.

Il semble donc que l'iode solide est susceptible de présenter deux états allotropiques distincts: l'un stable au-dessous de 47° , l'autre stable au-dessus de cette température. Mais l'étude de ces deux modifications est encore fort incomplète, car nous ne connaissons ni la température exacte de transition, ni la chaleur latente de transformation, ni les caractères physiques différentiels de ces deux variétés.

(1) S. FEDEROW. *Bull. Ac. Sc. Saint-Pétersbourg*, t. XII, p. 287, 1905.

OXYGENE — OZONE

Historique. — En 1785, VAN MARUUM, après avoir soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques de l'oxygène contenu dans un tube de verre scellé, constata que le gaz avait acquis une odeur forte, pénétrante, rappelant celle observée depuis longtemps au voisinage des machines électro-statiques en activité, et près du phosphore humide. L'oxygène, fortement odorant, possédait de plus la propriété d'attaquer facilement le mercure à la température ordinaire.

Ces faits restèrent oubliés jusqu'en 1840, date à laquelle SCHENBEIN (1) observa que l'oxygène dégagé au pôle positif dans l'électrolyse des solutions aqueuses, possède l'odeur pénétrante de l'oxygène électrisé. SCHENBEIN entreprit l'étude systématique de ce phénomène, et trouva que l'oxygène électrisé possède une activité chimique beaucoup plus grande que celle de l'oxygène ordinaire : il agit sur l'iodure de potassium en se combinant avec le métal et en libérant l'iode, facile à déceler par son action sur l'empois d'amidon. A l'aide de ce réactif très sensible, SCHENBEIN retrouva l'oxygène odorant dans toute une série de circonstances, et lui donna le nom d'*ozone*. Toutefois, cet auteur ne reconnut pas la nature exacte de l'ozone, et considérait ce corps comme étant un peroxyde d'hydrogène plus oxygéné que l'eau oxygénée ordinaire.

Les recherches de MARIGNAC et de LA RIVE (2) montrèrent que l'ozone peut prendre naissance par l'action des étincelles électriques éclatant dans une atmosphère d'oxygène pur et sec. L'ozone est donc un état allotropique de l'oxy-

(1) SCHENBEIN. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. L, p. 616, 1840; — t. XL, p. 240, 1843; — t. LXIII, p. 520, 1844.

(2) MARIGNAC et DE LA RIVE. *Archives d'électricité*, t. V, 1845.

gène. Mais comme il est assez difficile d'obtenir de l'oxygène parfaitement pur et anhydre, et qu'en outre, dans les expériences de MARIGNAC et de LA RIVE, il ne se formait qu'une faible quantité d'ozone, les conclusions de ces auteurs ne parurent pas définitives.

Elles furent confirmées par les travaux de FRÉMY et de BECQUEREL (1) sur cette question.

FRÉMY et BECQUEREL préparèrent de l'oxygène en s'adressant aux nombreuses réactions qui permettent de produire ce gaz, et s'attachèrent à l'avoir rigoureusement pur. L'oxygène était ensuite enfermé dans des tubes scellés, en présence d'iodure de potassium, ou encore d'argent humide, corps capables d'absorber l'ozone et non l'oxygène ou tout autre gaz. Après avoir fait passer pendant plusieurs jours une série de fortes étincelles, les tubes furent ouverts sur la cuve à eau; ils furent entièrement remplis de liquide. L'oxygène avait été complètement transformé en ozone, et celui-ci absorbé par l'iodure de potassium ou l'argent, à mesure de sa formation. L'expérience était concluante; l'ozone se forme uniquement aux dépens de l'oxygène.

Constitution. — Les travaux précédents indiquent bien la nature chimique de l'ozone, mais ne permettent pas de connaître la nature exacte de la modification que subit l'oxygène, lors de sa transformation.

En 1857, ANDREWS et TAIT (2) établirent que la formation de l'ozone est accompagnée d'une contraction de volume, et qu'une élévation de température détruit l'ozone. En outre, tandis que certains réactifs tels que l'iodure de potassium peuvent absorber l'ozone contenu dans l'oxygène ozonisé, sans variation de volume gazeux, d'autres réactifs tels que l'essence de cannelle, le chlorure stanneux, absorbent l'ozone formé, avec contraction de volume.

On peut répéter les expériences d'ANDREWS et de TAIT en

(1) FRÉMY et BECQUEREL. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXXV, p. 62, 1852.

(2) ANDREWS et TAIT. *Chem. Gaz.*, p. 319, 1857.

faisant usage d'un tube fermé, muni d'un petit manomètre à acide sulfurique; ce liquide est sans action sur l'ozone.

Le tube est rempli d'oxygène, et l'on fait éclater une série d'étincelles électriques; le manomètre accuse une diminution de volume. Le tube est ensuite chauffé aux environs de 250° , et, après refroidissement, le manomètre montre que le volume gazeux a repris sa valeur initiale.

Dans une autre série d'expériences, on place dans le tube, avant de le remplir d'oxygène et de le fermer, une ampoule en verre mince, contenant une solution d'iodure de potassium. Après le passage des étincelles on constate la diminution de volume, et on note la contraction, à l'aide du petit manomètre à acide sulfurique. On détermine alors la rupture de l'ampoule; le réactif agit sur l'ozone formé, et le manomètre indique qu'après cette action le volume gazeux n'a pas varié.

Ce fait remarquable est rendu encore plus intéressant par l'expérience suivante:

Si l'on remplace l'ampoule contenant la solution d'iodure de potassium par une autre contenant de l'essence de cannelle, ou une solution de chlorure stanneux, on constate, à la fin de l'opération, que l'absorption de l'ozone par les réactifs est accompagnée d'une diminution de volume trois fois plus grande que celle constatée dans la première expérience, en l'absence de tout réactif.

Tous ces faits montrent que l'ozone prend naissance sous l'influence des étincelles électriques, aux dépens de l'oxygène pur, avec contraction de volume. L'ozone est facilement détruit par la chaleur. La contraction de l'oxygène en ozone se fait dans le rapport de trois à deux. Certains réactifs sont capables de détruire l'ozone en absorbant un tiers seulement de son volume; d'autres sont susceptibles d'absorber complètement l'ozone sans le détruire.

Si réellement trois volumes d'oxygène se condensent pour former deux volumes d'ozone, la densité gazeuse de ce corps doit être une fois et demie celle de l'oxygène pur.

Il est assez difficile de vérifier directement cette hypo-

thèse, car, l'ozone se formant en proportions plus ou moins grandes, on opère toujours sur un mélange gazeux.

SORET (1) a fait une vérification en comparant la vitesse d'écoulement, à travers une ouverture de faibles dimensions, d'un mélange d'oxygène et d'ozone de composition connue, avec la vitesse d'écoulement d'un mélange d'oxygène et d'anhydride carbonique dont il mesurait directement la densité. En appliquant la loi de GRAHAM: *les vitesses d'écoulement des gaz sont en raison inverse de la densité gazeuse*. SORET a montré que la densité de l'ozone est sensiblement égale à 1,5 fois celle de l'oxygène. Ces résultats ont été confirmés par les recherches de BRODIE (2) et celles plus récentes de LADENBURG (3). A. LADENBURG a appliqué la loi de GRAHAM à un mélange d'ozone et d'oxygène contenant le moins possible de ce dernier gaz. Il obtenait son mélange en évaporant, à très basse température, l'oxygène et l'ozone liquéfiés.

En outre, LADENBURG a déterminé directement la densité du mélange gazeux d'oxygène ozonisé à 84,4 0/0; et, connaissant la teneur en ozone, il a pu établir la densité gazeuse de ce corps; il a trouvé ainsi que la densité de l'ozone était 1,469 fois celle de l'oxygène ordinaire, rapport légèrement différent de la valeur prévue 1,5.

La molécule d'ozone est donc triatomique, celle de l'oxygène étant biatomique; l'ozone doit être représenté par le symbole O^3 , l'oxygène étant représenté par O^2 .

C'est un cas très net d'allotropie des corps gazeux par polymérisation.

Chaleur absorbée dans la formation de l'ozone. — Cette condensation moléculaire a lieu avec absorption de chaleur. M. BERTHELOT (4) a déterminé la chaleur absorbée dans la formation d'une molécule d'ozone, en oxydant l'acide arsé-

(1) SORET. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XIII, p. 257, 1868.

(2) BRODIE. *Proc. Roy. Soc.* (21), p. 472, 1872.

(3) LADENBURG. *D. Chem. Ge.*, t. XXXI, p. 2508, 1898, et XXXIV, p. 1834, 1901.

(4) M. BERTHELOT. *Thermochimie*, t. II, p. 44.

nieux par ce corps. L'acide arsénieux se comporte, vis-à-vis de l'ozone, comme l'iodure de potassium; le gaz est décomposé, les deux tiers de l'oxygène sont mis en liberté, et le dernier tiers oxyde l'acide arsénieux en le transformant en acide arsénique. Connaissant la quantité de chaleur qui correspond à la transformation d'une molécule d'acide arsénieux en acide arsénique, on en déduit la chaleur de formation de l'ozone. Celle-ci est égale $-30^{\text{cal}},7$ pour la molécule, $O^3 = 48$.

D'autres auteurs, en employant diverses méthodes, ont donné des valeurs légèrement différentes. STÉPHAN JAHN (1) a trouvé $-34^{\text{cal}},1$ en décomposant au calorimètre un mélange d'oxygène et d'ozone de titre connu. Dans une nouvelle série d'expériences, St. JAHN et KAILAN (2) ont trouvé une valeur voisine de $34^{\text{cal}},4$ en décomposant de l'oxygène ozonisé de composition connue, au moyen de divers catalyseurs tels que la chaux sodée, les fils de platine, la laine de verre, etc.

Zone de stabilité. — L'ozone étant formé avec une absorption notable de chaleur, le théorème de H. LE CHATELIER nous permet de prévoir que la transformation réversible de l'oxygène en ozone a lieu aux températures élevées, la proportion d'ozone croissant avec l'élévation de température, mais étant toujours limitée par la réaction inverse.

Mode de formation. — a) *Par refroidissement brusque de l'oxygène porté à une haute température.* — Les observations relatives par LEROUX (3), en 1860, avaient indiqué l'ozonisation de l'air au contact d'un fil de platine porté à l'incandescence par le passage du courant électrique. O. LÖEW (4), quelques années plus tard, avait signalé la formation très nette et très rapide d'ozone, toutes les fois qu'un fort courant d'air était insufflé à travers la flamme d'un bec

(1) STÉPHAN JAHN. *Zeit. An. Chem.*, t. LX, p. 337, 1908.

(2) STÉPHAN JAHN et KAILAN. *Zeit. An. Chem.*, t. LXVIII, p. 243, 1910.

(3) LEROUX. *C. R.*, t. L, p. 691, 1860.

(4) O. LÖEW. *Am. J. of. Sc.*, t. XLI, mai 1870.

Bunsen. Ce sont les expériences classiques de TROOST et HAUTEFEUILLE (1) qui ont mis en évidence la formation de l'ozone aux températures élevées. Ces savants ont employé, à cet effet, le tube chaud et froid de SAINTE-CLAIRE DEVILLE, dont le tube central en argent était parcouru par un courant d'eau froide. L'argent fut attaqué par l'ozone naissant à la température de l'expérience, voisine de 1400°, et il se forma du peroxyde d'argent noir caractéristique. De plus, ils purent directement reconnaître que l'oxygène circulant dans l'espace annulaire du tube était mélangé d'ozone.

Depuis les expériences de TROOST et HAUTEFEUILLE, d'autres auteurs ont vérifié la transformation de l'oxygène en ozone, aux températures élevées. L'ozone prend naissance toutes les fois qu'on porte à très haute température certains points d'un milieu riche en oxygène, en ayant soin de refroidir énergiquement les points voisins.

On constate la production d'ozone dans la combustion de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acétylène, du soufre, de l'hydrogène sulfuré, du charbon de bois, etc., au contact de l'air liquide. L'ozone se forme encore lorsqu'on porte à l'incandescence, par le courant électrique, sous une couche d'air liquide ou d'oxygène pur liquéfié, un fil de platine, un filament de lampe Nernst, ou encore lorsqu'on y fait jaillir un petit arc électrique (F. FISCHER et F. BRÖCHMER) [2].

P. MAURICHEAU-BEAUPRÉ (3) a constaté la présence de quantités notables d'ozone dans la flamme du chalumeau oxy-acétylénique, et W. MANCHOT (4) a démontré la présence de ce corps dans la flamme du chalumeau oxhydrique: une lame d'argent noircit rapidement au contact des produits de la combustion, par suite de formation de peroxyde d'argent.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE. *C. R.*, t. LXXXIV, p. 946, 1877.

(2) FR. FISCHER et FR. BRÖCHMER. *D. Chem. Ges.*, t. XXXIX, p. 940, 1906.

(3) P. MAURICHEAU-BEAUPRÉ. *C. R.*, t. CXLII, p. 165, 1906.

(4) W. MANCHOT. *D. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 3948, 1909.

L. MAQUENNE (1) a établi un appareil très simple montrant la formation de l'ozone dans la combustion du gaz d'éclairage, et permettant de conserver ce composé endothermique que tend à détruire une température progressivement décroissante.

Dans les fours spéciaux employés pour la préparation des nitrates aux dépens de l'azote de l'air, si la vitesse d'écoulement est trop grande, si les électrodes sont trop écartées, l'oxydation de l'azote cesse presque complètement, et il se forme une proportion notable d'ozone (A. STAVENGHAGEN) [2]. L'ozone se forme encore à des températures voisines de 2800°, ainsi que l'ont constaté HABER et HODSMANN (3), dans la combustion de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène.

Dans quelques cas, l'ozone semble ne pas se former aux températures élevées. CLÉMENT (4) n'a pu déceler ce corps en faisant circuler l'oxygène pur autour de filaments de lampe NERNST, dont la température atteint 2200°. M. BERTHELOT (5) n'a pu l'obtenir en chauffant de l'oxygène pur à 1300°, pendant plus d'une heure, dans un tube de quartz, et en refroidissant instantanément à 0°.

Ces faits peuvent s'expliquer si l'on remarque que l'ozone, stable à haute température, doit se détruire toutes les fois que sa vitesse de décomposition reste supérieure à la vitesse de refroidissement de l'oxygène ozonisé.

L'ozone se forme dans de nombreuses circonstances; mais à la température ordinaire, ainsi qu'aux basses températures, l'ozone est hors d'équilibre et se décompose sous l'action de la chaleur, d'une variation brusque de pression, sous l'influence de tout facteur capable de faire cesser l'état métastable.

D'après BEILL (6), la formation d'ozone aux dépens de

(1) L. MAQUENNE. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXIII, p. 510, 1905.

(2) STAVENGHAGEN. *D. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 2171, 1905.

(3) HABER et HODSMANN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXVII, p. 343, 1909.

(4) CLÉMENT. *Ann. Phys. Pogg.* (4), t. XIV, p. 334, 1904.

(5) M. BERTHELOT. *C. R.*, t. CXL, p. 905, 1905.

(6) A. BEILL. *Monatsh. Chem.*, t. XIV, p. 71, 1893.

l'oxygène pur est pratiquement nulle à 176°. Avec le même appareil, et dans les mêmes conditions expérimentales, cet auteur a obtenu à 0° une proportion de 6,8 0/0, et à —73° une proportion de 10,4 0/0 d'ozone.

D'autres auteurs, notamment MAILFERT (1), HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, LADENBURG (2) ont étudié la décomposition de l'ozone sous l'action de la chaleur. Leurs résultats sont analogues à ceux de BEILL, mais les valeurs trouvées sont différentes; ces faits montrent que des influences, autres que la chaleur seule, peuvent intervenir pour détruire l'ozone.

L'abaissement de pression favorise la décomposition de l'ozone (HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS) [3], et la vitesse de décomposition est nettement proportionnelle à la pression de l'oxygène. La réaction, bimoléculaire, a lieu en deux phases. Dans l'une, très rapide, deux molécules d'ozone forment deux molécules d'oxygène, avec mise en liberté de deux atomes de ce gaz. Dans la deuxième phase, une molécule d'ozone, en présence d'un atome d'oxygène libre, donne deux molécules d'oxygène (STÉPHAN JAHN) [4].

Une élévation rapide de température, une variation brusque de pression rendent explosive la décomposition de l'ozone.

L'ozone étant un corps hors d'équilibre à la température ordinaire, la transformation de l'oxygène en ozone est toujours limitée à de faibles proportions, variables, pour une même température, avec le procédé d'obtention. Mais en abaissant énergiquement la température, et notamment, en opérant dans un bain d'air liquide (—194° environ), on a pu obtenir la transformation intégrale de l'oxygène en ozone liquéfié.

L'oxygène se transforme partiellement en ozone dans un champ électrique. Les meilleurs rendements sont obtenus

(1) MAILFERT. *B. Soc. Chim.* (2), t. XXXIV, p. 674, 1880.

(2) A. LADENBURG. *Ber. Chem. Ges.*, t. XXXIV, p. 3849, 1901.

(3) HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. *C. R.*, t. XCIV, p. 1249, 1882.

(4) STÉPHAN JAHN. *Zeit. An. Chem.*, t. XLVIII, p. 260, 1906.

nus en faisant circuler l'air ou l'oxygène pur entre les deux armatures d'un condensateur, dont la différence de potentiel permet la décharge sous forme d'effluves. Un bon appareil de laboratoire est l'ozonisateur classique de M. BERTHELOT. On augmente la proportion d'ozone formée en refroidissant l'appareil, et en employant de l'oxygène sec et refroidi.

Dans ses recherches sur les ozonides, C. HARRIES (1) a fait usage d'un dispositif composé de dix appareils de BERTHELOT, disposés soit en série, soit en batterie; le rendement en ozone variait de 10 à 12,8 0/0.

En faisant passer l'oxygène ozonisé dans un récipient placé dans un bain d'air liquide, on liquéfie très facilement l'ozone sous forme d'un liquide bleu noir (HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS (2), OLZEWSKI (3), etc. Depuis, de nombreux auteurs ont obtenu l'ozone liquide, et ont étudié ses propriétés. C'est par un lent réchauffement de l'ozone liquide que LADENBURG a pu obtenir de l'oxygène ozonisé renfermant 84,4 0/0 d'ozone pur.

La solubilité de l'ozone dans l'air liquide permet de séparer très facilement ce corps du bioxyde d'azote qui prend bien souvent naissance dans les conditions où se forme l'ozone. A cette basse température, le bioxyde d'azote se solidifie sous forme de flocons bleus qu'on isole par filtration (FISCHER et MARX).

b) *Par l'action des radiations.* — Les décharges électriques, chaudes et lumineuses, sous forme d'étincelles et d'aigrettes, provoquent aussi la formation d'ozone en plus ou moins grandes proportions (WARBOURG) [4].

E. GOLDSTEIN (5) a observé que l'oxygène contenu dans un tube de Geissler peut être intégralement transformé en ozone quand on a soin de refroidir le tube à -193° .

(1) HARRIES. *D. Chem. Ges.*, t. XXXIX, p. 3667, 1906.

(2) HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. *C. R.*, t. CXXVI, p. 1751, 1898.

(3) OLZEWSKI. *Monatsch. Chem.*, t. VIII, p. 230, 1887.

(4) WARBOURG. *Ann. Phys. Pogg.* (4), t. XVII, p. 1, 1905.

(5) E. GOLDSTEIN. *D. Chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 3042, 1903.

Les radiations ultra-violettes ozonisent rapidement l'air ou l'oxygène. Au voisinage d'une lampe en quartz, à vapeur de mercure, l'air est fortement ozonisé. LENARD (1), H. THIELE (2), D. BERTHELOT et H. GAUDECHON (3) ont indiqué ce mode d'ozonisation de l'oxygène de l'air, et de l'oxygène pur. Fr. FISCHER et Fr. BRAHMER (4) ont étudié l'influence du refroidissement des gaz, celle de l'intensité lumineuse, celle de la vitesse du courant gazeux, enfin celle de la pureté des gaz soumis au rayonnement ultra-violet. La proportion d'ozone formé augmente avec le refroidissement, la vitesse du courant gazeux et l'intensité de l'irradiation; pour ce dernier facteur, il paraît y avoir un maximum.

M. et Mme CURIE (5) ont montré que les radiations émises spontanément par le radium peuvent ozoniser l'air et l'oxygène. Ces résultats ont été confirmés par les recherches de NASINI et G. LEVI (6); en présence du bromure de radium, l'oxygène atmosphérique et l'oxygène pur sont partiellement transformés en ozone. Les recherches faites par les mêmes auteurs sur l'influence de l'émanation n'ont pas été concluantes. S.-C. LIND (7) a repris cette étude et a réalisé l'ozonisation de l'oxygène par l'action des rayons α émis par une petite quantité d'émanation enfermée dans une ampoule capillaire. Il a trouvé que le nombre de molécules d'ozone O^3 était du même ordre de grandeur que celui des ions O formés sous l'influence des rayons α .

SCHENBEIN a démontré que l'odeur constatée depuis longtemps dans l'oxydation lente du phosphore à l'air humide était due à l'ozone; dans les mêmes conditions, l'air est fortement ionisé. Si l'on rapproche ce fait des divers modes

(1) LENARD. *Ann. Phys.* (1), t. I, p. 486, 1900.

(2) H. THIELE. *Z. Angew. Chem.*, t. XXII, p. 2472, 1909.

(3) D. BERTHELOT et H. GAUDECHON. *C. R.*, t. CL, p. 1169, 1910.

(4) Fr. FISCHER et Fr. BRAHMER. *D. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 2633, 1905.

(5) M. et Mme CURIE. *C. R.*, t. CXXIX, p. 823, 1899.

(6) NASINI et LEVI. *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXXVIII (2), p. 615, 1908.

(7) S.-C. LIND. *Am. Chem. J.*, t. XLVII, p. 397, 1912.

de formation de l'ozone, il apparaît que ce corps peut prendre naissance dans toutes les actions capables d'ioniser l'oxygène.

c) *Par électrolyse.* — L'ozone prend naissance à l'anode dans l'électrolyse des solutions aqueuses. Depuis que ce fait a été signalé par SCHENBEIN, des recherches ont été faites pour préciser les conditions permettant d'obtenir les meilleurs rendements. D'après HOFFMANN (1), la solution d'acide sulfurique, dans les proportions d'un volume d'acide pour cinq volumes d'eau, est le meilleur électrolyte employé. La nature de l'anode influe sur le rendement: les électrodes métalliques, agissant comme catalyseurs, détruisent une certaine quantité d'ozone lors de sa formation; le bioxyde de plomb constitue l'anode dont l'action décomposante est la plus faible (KREMANN) [2]. FR. FISCHER et MASSENEZ (3) ont employé avec avantage une anode en platine soigneusement poli; en opérant à la température de 13°, ces auteurs ont obtenu de l'oxygène contenant 23 0/0 d'ozone, et en refroidissant leur appareil à —14°, la proportion d'ozone s'est élevée à 28 0/0.

d) *Par réactions chimiques.* — L'ozone se forme également dans la décomposition de nombreuses combinaisons oxygénées.

Le fluor agit sur l'eau froide en donnant un oxygène ozonisé très pur qui peut contenir jusqu'à 14,5 0/0 d'ozone (MOISSAN) [4]. La décomposition de l'oxyde d'argent sous l'influence de la chaleur donne un oxygène contenant de 4 à 5 0/0 d'ozone. Il en est de même de différents oxydes (BRUNCK) [5]. L'acide iodique, l'acide périodique se décomposent en donnant de l'oxygène ozonisé (RAMMELSBERG) [6].

L'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum, sur le permanganate de potassium, provoque un dégagement d'oxygène ozonisé. Il en est de même de l'action de l'acide

(1) HOFFMANN. *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, t. CXXXII, p. 607, 1867.

(2) KREMANN. *Zeit. An. Chem.*, t. XXXVI, p. 403, 1903.

(3) FR. FISCHER et MASSENEZ. *Zeit. An. Chem.*, t. LII, p. 202, 1907.

(4) MOISSAN. *Ann. Chim. Phys.* (6), t. XXIV, p. 224, 1891.

(5) BRUNCK. *D. Ch. Ges.*, t. XXVI, p. 1790, 1893.

(6) RAMMELSBERG. *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, t. CXXXVI, p. 534, 1868.

sulfurique et de l'acide formique sur l'acide chromique (W. MANCHOT) [1], et de l'action de l'acide azotique sur le persulfate d'ammonium; dans ce dernier cas, la teneur de l'oxygène en ozone peut atteindre trois à cinq pour cent (P. MALAQUIN) [2].

Etat naturel. — L'ozone existe en faibles proportions dans l'air atmosphérique, et semble prendre naissance dans les hautes couches de l'atmosphère, sous l'influence des radiations ultra-violettes émises par le soleil.

Tout récemment, NASINI et PORLEZZA (3) ont signalé la présence de l'ozone dans quelques eaux minérales italiennes du « *Monte Amiata* ». Les gaz dissous dans un litre d'eau de la source la plus riche, contiennent 1^{cc}, 26 d'oxygène et 0^{cc}, 135 d'ozone. D'après ces auteurs, l'ozone serait produit par l'action de microorganismes, très riches en fer, possédant un pouvoir oxydant considérable; on les rencontre dans toutes les eaux ozonées naturelles étudiées.

Propriétés générales — *Couleur.* — L'oxygène contenant une faible proportion d'ozone est incolore, mais possède une odeur caractéristique, forte et pénétrante, permettant de déceler la présence de un millionième d'ozone dans l'air. L'oxygène contenant 10 0/0 environ d'ozone est légèrement bleu, la coloration s'accroît avec la richesse en ozone.

Solubilité. — La solubilité de l'ozone dans l'eau est à 0°C., quinze fois plus forte que celle de l'oxygène pur (MAILFERT) [4].

Liquéfaction. — L'ozone peut être liquéfié dans l'appareil de CAILLETET, en refroidissant l'oxygène ozonisé à —23°, et en provoquant la détente brusque du gaz après compression à 75 atmosphères.

(1) W. MANCHOT. *D. Ch. Ges.*, t. XXXIX, p. 1352, 1906.

(2) P. MALAQUIN. *J. de Ph. et de Ch.* (7), t. III, p. 329, 1911.

(3) NASINI et PORLEZZA. *Atti. r. Acc. Lincei*, t. XXI (2), p. 803, 1912.

(4) MAILFERT. *C. R.*, t. CXIX, p. 951, 1894.

HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS (1) ont obtenu quelques gouttes d'ozone liquide stable, en refroidissant à -100° de l'oxygène ozonisé préparé par l'effluve. Depuis, l'ozone liquide a été préparé et étudié par un certain nombre d'auteurs. C'est un liquide bleu indigo, opaque, moins volatil que l'oxygène pur, peu soluble dans l'eau. Son point d'ébullition, sous la pression de 76 centimètres, égale -125° ; il se décompose alors avec explosion (LADENBURG) [2].

Spectre d'absorption. — Dans la partie visible du spectre, son absorption est caractérisée par un spectre à onze bandes obscures (CHAPPUIS) [3]. Dans la partie ultra-violette, l'ozone absorbe à partir de $\lambda = 3150$ (HARTLEY) [4]. Les recherches de LADENBURG et de LEHMAN (5) sur le spectre d'absorption de l'ozone liquide et gazeux ont montré que certaines raies n'apparaissent dans le rouge que sous une pression déterminée. Ce fait pourrait être dû à l'existence d'un nouvel état allotropique de l'oxygène.

Le pouvoir absorbant de l'ozone, pour la chaleur rayonnante, est beaucoup plus grand que celui de l'oxygène pur.

Magnétisme. — L'ozone est plus fortement magnétique que l'oxygène ordinaire (H. BECQUEREL) [6].

Action chimique. — L'activité chimique de l'ozone est très grande, bien supérieure à celle de l'oxygène; c'est là un caractère commun à toutes les modifications allotropiques hors d'équilibre.

L'ozone est un des plus puissants oxydants connus; il agit sur presque tous les corps en provoquant des oxydations beaucoup plus profondes que celles produites par l'oxygène

(1) HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. *C. R.*, t. XCIV, p. 1249, 1882.

(2) LADENBURG. *Loc. cit.*

(3) CHAPPUIS. *Ann. de l'Ec. Normale* (2), t. XI, p. 137.

(4) HARTLEY. *J. Chem. Soc. London*, t. XXXIX, p. 118.

(5) LADENBURG et LEHMANN. *D. Chem. Ges.*, t. IV, p. 185, 1906.

(6) H. BECQUEREL. *C. R.*, t. XCII, p. 348, 1881.

ordinaire. L'ozone absolument anhydre est beaucoup moins actif qu'en présence d'une petite quantité d'eau. Les matières organiques sont rapidement attaquées à la température ordinaire; il se forme différents dérivés d'oxydation. Ces dernières années, C. HARRIÈS (1) a étudié l'action de l'ozone à basse température sur les composés organiques à liaisons éthyléniques; il se forme, dans ces conditions, des composés instables, parfois explosifs, qui ont reçu le nom d'*ozonides*.

Action physiologique et bactériologique. — L'air très riche en ozone est dangereux à respirer et peut, dans certains cas, provoquer des crachements de sang. Un air faiblement ozonisé détruit un certain nombre de microorganismes; aussi l'ozone est-il aujourd'hui employé couramment pour stériliser les eaux d'alimentation.

Nous avons groupé dans le tableau suivant les principales différences entre les propriétés de l'ozone et celles de l'oxygène pur.

Principales propriétés de l'oxygène pur, à la température ordinaire.

Principales propriétés de l'ozone, à la température ordinaire.

Gaz incolore, inodore.

Gaz coloré en bleu plus ou moins accentué, suivant la proportion d'ozone; odeur forte, caractéristique.

Densité = 1.1052 (LEDUC).

Densité = 1.658 (LADENBURG).

Molécule biatomique = O^2 .

Molécule très atomique = O^3 .

Spectre d'absorption beaucoup plus riche en bandes obscures; absorbe rapidement la partie ultra-violetle du spectre.

Peu soluble dans l'eau à 0°C.

Quinze fois plus soluble dans l'eau à 0°C.

Gaz à l'état stable, se transforme partiellement en ozone vers 1.400°.

Gaz à l'état métastable, se décompose sous de multiples influences avec dégagement de chaleur.

(1) C. HARRIÈS. *D. Chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 839, 1904.

Se liquéfie en un liquide bleu clair, bouillant à $-181^{\circ},8$ sous la pression ordinaire.

Solidifié en une masse bleue, fusible à -221° (DEWAR).

Oxyde différents corps dans des conditions limitées, et ne possède pas les caractères ci-contre.

Se liquéfie en un liquide bleu noir, opaque, bouillant à -125° avec explosion.

Non solidifié.

Possède des propriétés oxydantes considérables, oxyde la majeure partie des corps simples ou composés.

Oxyde l'iode, l'argent, le mercure.

Déplace le chlore, le brome, l'iode de leur combinaison avec l'hydrogène et les métaux.

Oxyde l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque.

Transforme directement l'acide phosphoreux en acide phosphorique, l'acide arsénieux en acide arsénique.

Oxyde profondément les matières organiques.

Est absorbé rapidement par certaines essences, et par les corps gras à liaisons éthyléniques.

Dangereux à respirer.

Recherche qualitative. — La recherche de l'ozone est principalement basée sur l'emploi de bandes de papier imprégnées de divers réactifs. On leur donne le nom de *papiers ozonoscopiques*. Parmi les réactifs permettant de déceler l'ozone, nous citerons :

Le papier à l'*iodure de potassium amidonné* (SCHENBEIN), dont les indications sont incertaines en présence de traces d'iodate dans l'iodure employé. La présence d'une grande quantité d'ozone fausse également les indications, car l'excès de ce corps décolore le papier réactif.

Le papier de *tourne-sol rouge* à l'*iodure de potassium*, indiqué par HOUZEAU, peut être bleui par des traces d'eau oxygénée et de vapeurs nitreuses.

Le papier au *chlorure manganéux* donne de bonnes indications en l'absence de chlore et d'ammoniaque.

Un papier imprégné de tétraméthyldiaminodiphénylméthane, ou papier à base *tétraméthylée*, donne, avec l'ozone, une couleur violette caractéristique.

Une *lame d'argent* poli se recouvre instantanément, en présence d'ozone, d'une couche de peroxyde d'argent noir. Cette réaction est caractéristique en l'absence d'hydrogène sulfuré.

Dosage de l'ozone. — Les méthodes générales permettant de doser l'ozone reposent sur ses propriétés oxydantes, ou sur le déplacement des halogènes de leurs combinaisons binaires.

La méthode basée sur l'oxydation de l'acide arsénieux donne des résultats trop faibles (LADENBURG). L'emploi d'une solution neutre et étendue d'iodure de potassium donne de bons résultats (LADENBURG). Il en est de même de la méthode indiquée par INGLIS (1) qui consiste à déplacer le brome d'une solution d'acide bromhydrique; le brome est déplacé quantitativement et titré par l'iodure de potassium et l'hyposulfite.

AUTRES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE L'OXYGÈNE. —

a) SCHENBEIN (2) avait émis l'idée qu'il existait deux modifications allotropiques différentes de l'oxygène: l'*ozone* et l'*antozone*, correspondant à deux classes de peroxydes.

1° Les uns, tels que BaO^2 , capables de donner de l'ozone et de l'eau oxygénée par l'action de l'acide chlorhydrique;

2° Les autres, tels que le permanganate de potassium, le bioxyde de plomb, ne donnant pas de l'eau oxygénée, mais dégageant du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique.

Ces distinctions n'ont pas été conservées; elles correspondent aux quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions (3). L'ozone et l'eau oxygénée, composés endo-

(1) K.-H. INGLIS. *J. Chem. Soc. London*, t. LXXXIII, p. 1610, 1903.

(2) SCHENBEIN. *J. F. Prakt. Chem.*, t. LXXXVI.

(3) M. BERTHELOT. *Thermochimie*, t. II, p. 44.

thermiques, ne peuvent se former qu'en faveur d'une réaction auxiliaire dégageant plus de chaleur qu'ils n'en absorbent dans leur formation.

b) Tout récemment, en se basant sur l'étude des spectres d'absorption, LADENBURG et LEHMANN (1) ont pensé qu'il pouvait exister une deuxième variété allotropique très instable de l'oxygène.

c) Enfin, C. HARRIÈS (2), dans ses recherches sur les ozonides, a fait réagir de l'ozone à 14 0/0, non lavé, sur le butylène symétrique. Il a pu préparer, dans ces conditions, deux produits plus oxygénés que ceux obtenus par l'action de l'ozone à 6,8 0/0 lavé à l'aide d'une solution de soude, et d'une solution d'acide sulfurique. Il a appelé ces produits des *perozonides* ou *oxozonides*, et admet qu'ils renferment le groupement O^2 , l'*oxozone*. Plusieurs oxozonides ont été préparés, mais l'oxozone n'a pu être isolé. L'oxozone serait détruit plus rapidement que l'ozone par l'acide sulfurique concentré, par la lessive de soude; on peut donc, par des lavages appropriés, obtenir de l'oxygène ozonisé exempt d'oxozone.

(1) LADENBURG et LEHMANN. *Loc. cit.*

(2) C. HARRIÈS. *D. Chem. Ges.*, 1912, p. 936.

SOUFRE

L'étude des modifications allotropiques du soufre a donné lieu à un très grand nombre de travaux; de tous les éléments, c'est celui qui présente le plus grand nombre de variétés allotropiques sous les trois états physiques.

SOUFRE VAPEUR. — D'après les anciennes déterminations de DUMAS et MITSCHERLICH (1), de TROOST (2), la densité de vapeur du soufre varie avec l'élévation de température. Elle correspond à S^6 vers 500° , et finalement devient biatomique S^2 à partir de 860° .

Des recherches récentes ont montré qu'aux environs de la température d'ébullition la complexité de la vapeur de soufre était plus grande qu'on ne le pensait. D'après les mesures de BILTZ, de BECKMANN, de G. PREUNER (3), à 448° la molécule serait S^8 . Dans une nouvelle série de mesures, PREUNER et SCHUPP (4) ont étudié, au moyen d'un appareil en quartz, la densité de la vapeur de soufre à des températures variant de 300° à 850° , en faisant varier la pression de 0 à 1200 millimètres de mercure. D'après ces recherches, la vapeur de soufre serait un mélange de S^8 , S^6 et de S^2 . PREUNER et SCHUPP ont aussi déterminé la quantité de chaleur absorbée lors de la dépolymérisation progressive.



En 1912, M. BUDDE (5), en décomposant SH^2 en ses

(1) DUMAS et MITSCHERLICH. *Ann. Ch. Phys.*, t. L, 1832.

(2) TROOST. *C. R.*, t. LXXXV, p. 821, 1877.

(3) G. PREUNER. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XLIV, p. 733, 1903.

(4) PREUNER et SCHUPP. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXVIII, p. 129, 1909.

(5) BUDDE. *Zeit. An. Chem.*, t. LXXVIII, p. 169, 1912.

constituants au moyen de la combinaison du gaz tonnant effectuée dans une bombe calorimétrique, a montré qu'entre 1800° et 2300°, S^2 se dépolymérise en 2 S.

Done le soufre en vapeur peut exister sous divers états moléculaires distincts, stables chacun dans certaines limites de température; aux températures intermédiaires la vapeur de soufre renferme des proportions variables des différentes formes.

Ces états moléculaires sont encore indiqués par la couleur de la vapeur de soufre. Celle-ci varie avec la température. Aux environs du point d'ébullition (444°,53, sous la pression de 76 cm.) [1], elle est orangée; la nuance se fonce et prend la couleur rouge du bichromate de potassium à 450°; vers 500°, elle devient d'un rouge rappelant le sulfoeyanate ferrique, puis s'éclaircit au-dessus de cette température.

SOUFRE LIQUIDE. — Au point de fusion, le soufre est un liquide jaune clair, légèrement visqueux. Si l'on continue de chauffer, il devient plus épais à partir de 160°, et vers 220° sa consistance est telle qu'on peut retourner le récipient contenant le soufre fondu sans que celui-ci se répande. Entre 220° et son point d'ébullition 444°, le soufre redevient plus fluide, sans cependant reprendre sa fluidité primitive.

D'autre part, l'élévation de température fait varier la couleur du soufre fondu, qui, de jaune citron, devient rouge brun très foncé.

Par refroidissement, les mêmes phénomènes se produisent en sens inverse.

Ces faits trahissent des changements dans l'état moléculaire. Un thermomètre, plongé dans le soufre fondu, montre un refroidissement irrégulier, et les divers arrêts dans la chute de la température accusent autant de changements d'états accompagnés d'un dégagement de chaleur.

La viscosité remarquable que présente le soufre fondu, aux températures voisines de 200°, a fait l'objet d'un cer-

(1) CALLENDAR et GRIFFITHS. *Chem. New.*, t. LXIII, p. 1, 1891.

tain nombre de recherches. C'est la présence de variétés allotropiques du soufre amorphe qui provoque cette viscosité; elle affecte considérablement le point de fusion de ce corps.

Les recherches classiques de GERNEZ et de BRODIE avaient montré que le point de solidification du soufre fondu n'est pas constant: il dépend de la durée de la fusion et de la température à laquelle il a été porté. Cela tient, d'après ces savants, à la présence d'une modification amorphe dissoute dans le soufre fondu, modification qui agit comme un corps étranger.

K. SCHAUM (1) a étudié la variation de ce point de solidification, en fonction de la température à laquelle le soufre fondu était maintenu pendant un temps déterminé. Ce point s'est régulièrement abaissé de $118^{\circ},7$ à $111^{\circ},6$.

Ces dernières années, de nouvelles recherches très précises ont été faites sur la viscosité du soufre liquide. Elles sont fort nombreuses; les principaux résultats ont été obtenus par SMITH et ses élèves, WIGAND, KRUYT, etc.

Les premières recherches de SMITH et HOLMÈS (2) ont montré que le soufre liquide subit, sous l'action de la chaleur, une transformation réversible en soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone, qu'ils désignent par le symbole S_{μ} . Ainsi, le soufre fondu, quelle que soit son origine, contient du soufre insoluble, dans une proportion qui ne dépend que de la température à laquelle le soufre a été porté, et de la durée de la fusion; son point de solidification sera variable. L'étude de l'abaissement du point de solidification leur a permis de déterminer le poids moléculaire de la variété S_{μ} ; il correspond à la molécule S^8 .

La présence de la variété S_{μ} provoque la viscosité particulière du soufre fondu, ainsi que l'ont montré SMITH, HOLMÈS et HALL (3). En étudiant ce phénomène, ils ont trouvé que la viscosité du soufre liquide commence à aug-

(1) K. SCHAUM. *Liebig. Ann. Chem.*, t. CCCVIII, p. 18, 1899.

(2) SMITH et HOLMÈS. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XLII, p. 469, 1903.

(3) SMITH, HOLMÈS et HALL. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LII, p. 602, 1905.

menter à $159^{\circ},5$; l'absorption de chaleur qui accuse la transformation se manifeste à $162^{\circ},5$ et le liquide s'épaissit fortement.

Ces auteurs concluent de leurs recherches que le soufre liquide peut exister sous deux états distincts, partiellement miscibles: une forme stable entre le point de fusion et 160° , jaune, fluide, soluble dans le sulfure de carbone, qu'ils désignent par le symbole S_{μ} ; l'autre, dominant au-dessus de 160° , brune, visqueuse, insoluble dans le sulfure de carbone, et désigné par le symbole S^{μ} .

Dans les dissolvants, et notamment dans le triphénylméthane, les deux sortes de soufre ont des courbes de solubilité différentes; la solubilité du soufre jaune, fluide (S_{λ}) augmente avec la température; celle de la variété brune, visqueuse (S_{μ}) décroît quand la température s'élève.

En outre, la dilatation du soufre λ décroît rapidement de 154° à 160° ; celle du soufre μ croît rapidement au-dessus de 160° .

F. HOFFMANN et ROTHE (1) ont confirmé les précédents résultats en enregistrant le refroidissement du soufre liquide, à l'aide d'un pyromètre enregistreur; ils ont trouvé à 160° , un point d'arrêt très net, indice d'une transformation.

En faisant varier très rapidement la température, ils ont observé le dédoublement du soufre liquide en deux couches séparées par un ménisque; ce serait le premier cas signalé d'un système formé par un seul constituant, partagé en deux phases liquides coexistantes. D'ailleurs, ces deux phases ne s'observent que par un refroidissement très rapide, et n'apparaissent distinctes que grâce à un phénomène de faux équilibre.

SMITH et CARSON (2) ont conclu de leurs recherches que les deux formes liquides du soufre sont deux *isomères dynamiques*, dont la transformation réciproque peut être

(1) HOFFMANN et ROTHE, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LV, p. 113, 1906.

(2) SMITH et CARSON, *Zeit. Phys. Chem.*, t. LVII, p. 685, 1907.

entravée par la présence de certains catalyseurs. Tels sont les oxydes du soufre, notamment l'anhydride sulfureux qui se forme avec une grande facilité par l'action de l'oxygène de l'air sur le soufre. En faisant passer un courant d'ammoniac dans le soufre fondu on élimine ces catalyseurs, et on atteint rapidement l'état d'équilibre. L'ébullition, un chauffage prolongé et une cristallisation, conduisent à des résultats analogues. L'iode donne lieu à un déplacement de l'équilibre vers les proportions plus grandes en S_{μ} . L'existence dans le soufre liquide des deux formes distinctes S_{λ} et S_{μ} a été mise encore en évidence par les recherches de ces auteurs (1) sur le système ternaire, dont les constituants étaient l'iode, le soufre λ et le soufre μ . Les résultats obtenus confirment l'existence des deux variétés de soufre liquide, et le graphique représentant l'équilibre du système offre un point d'eutexie triple, formé par la rencontre des trois surfaces qui représentent les conditions des trois états d'équilibre.

Les recherches de WIGAND (2) ont confirmé les résultats précédents. D'après cet auteur, les variétés de soufre liquide correspondent l'une et l'autre à la formule S^8 , et, par conséquent, elles ne diffèrent que par une position différente des atomes dans la molécule. La transformation de S_{μ} insoluble en S_{λ} soluble dans le sulfure de carbone, absorbe $21^{\text{cal.}}$,1 à 131° . WIGAND (3) a montré, d'autre part, que le soufre pur prismatique fondu se transforme en S_{μ} avec une absorption de $7^{\text{cal.}}$,18 pour S^8 , à la température de fusion ($118^{\circ},95$). La lumière favorise la formation du soufre μ insoluble dont la proportion à 118° est accrue d'environ 10 0/0.

KRUYT (4) a précisé le diagramme d'équilibre des deux états allotropiques liquides du soufre, et confirmé les obser-

(1) A. SMITH et C.-M. CARSON. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXI, p. 200, 1907.

(2) A. WIGAND. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIII, p. 273, 1908.

(3) A. WIGAND. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXV, p. 442, 1909.

(4) R. KRUYT. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIV, p. 513, 1908; — t. LXV, p. 485, 1909.

vations de Smith. Le soufre peut se dédoubler, si la température n'est pas trop élevée, en deux couches liquides distinctes; et ce dédoublement ne peut être observé qu'à l'état de faux équilibre. Cet auteur (1) a étudié les mélanges de soufre et d'acide benzoïque qui constituent un système ternaire dans lequel on peut observer, à 170°, trois phases liquides en équilibre.

Les nombreuses recherches faites, ces dernières années, sur le soufre fondu, conduisent donc à envisager le soufre liquide comme un mélange de deux états allotropiques distincts. L'un de ces états constitue le soufre λ jaune, fluide, stable entre le point de fusion et 160°, donnant par solidification le soufre cristallisé, octaédrique ou prismatique suivant la température; cette variété est soluble dans le sulfure de carbone; l'autre variété allotropique constitue le soufre μ brun et visqueux, dominant au-dessus de 160°, et donnant par solidification le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone.

Ces deux modifications ont été considérées comme formant un exemple d'allotropie dynamique. S_λ et S_μ , dans ce cas, présenteraient un atome, ou un groupe d'atomes particulièrement mobile pouvant osciller entre deux positions dans la molécule complexe S^8 . Ce serait le premier cas observé d'un corps simple tautomère.

SOUFRE SOLIDE. — A l'état solide, le soufre présente de nombreuses variétés allotropiques, les unes cristallisées, les autres amorphes.

Formes cristallines. — Le soufre peut exister au moins dans six formes cristallines différentes, dont trois ont été particulièrement étudiées. Les deux modifications principales, signalées par MITSCHERLICH (2), dès 1821, sont le soufre octaédrique et le soufre prismatique.

(1) R. KRUYT. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXVII, p. 321, 1909.

(2) MITSCHERLICH. *Ann. Chim. Phys.*, t. XIX, p. 414, 1821.

1° *Soufre octaédrique*: $S\alpha$ — A l'état naturel, le soufre existe sous forme de cristaux octaédriques, dérivant du système orthorhombique. En faisant évaporer à froid les solutions de soufre dans divers dissolvants tels que le sulfure de carbone, la benzine, etc., on obtient les mêmes cristaux; ceux-ci existent aussi en grande quantité dans la fleur de soufre.

Les cristaux sont orangés au point de fusion, jaune citron à la température ordinaire; ils deviennent incolores au-dessous de -50° ; on observe facilement ce phénomène en plongeant un fragment de soufre dans l'air liquide.

La densité du soufre octaédrique naturel est de 2,06 à 2,07; elle est de 2,05 à 2,06 pour le soufre octaédrique cristallisé d'une solution dans le sulfure de carbone.

La chaleur spécifique moyenne de 0° à 100° est de 0,1712 (REGNAULT).

Le point de fusion du soufre α varie suivant la proportion des autres variétés allotropiques qu'il renferme. Absolument pur, il fond à $112^{\circ},8$ (A. SMITH et CARSON) [1].

Son point de solidification est fort variable; il dépend de la température à laquelle il a été chauffé et de la durée du chauffage. Parmi les nombreux auteurs qui ont étudié ce phénomène, GERNEZ (2) a trouvé des valeurs variant entre $112^{\circ},2$ à $117^{\circ},4$.

Le soufre octaédrique peut être obtenu facilement en surfusion; mais un léger frottement, ou l'introduction d'un cristal de soufre, provoque la cristallisation immédiate. Cette variété de soufre est soluble dans de nombreux solvants, notamment dans le sulfure de carbone. Ainsi 100 parties de sulfure dissolvent, d'après COSSA (3), 16,54 parties de soufre à -11° ; 37,15 à $+15^{\circ}$; 181,34 à 55° , température d'ébullition de la solution saturée.

Le soufre octaédrique, ou $S\alpha$, est la variété allotropique du soufre la plus stable dans les conditions ordinaires de

(1) A. SMITH et CARSON. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXVII, p. 661, 1911.

(2) GERNEZ, C. E., t. LXXXII, p. 1152, 1876.

(3) COSSA. *Ber. Chem. Ges.*, t. I, p. 138, 1868.

température et de pression. Toutes les autres variétés sont, dans ces conditions, hors d'équilibre, et tendent à se transformer en soufre octaédrique.

2° *Soufre prismatique*: $S\beta$. — En laissant cristalliser par refroidissement le soufre fondu, on obtient des aiguilles prismatiques, appartenant au système clinorhombique (MITSCHERLICH) [1]. Les cristaux prismatiques se séparent d'une solution dans le benzène en amorçant la cristallisation à l'aide d'un cristal prismatique. La variété prismatique s'obtient aussi en maintenant les cristaux octaédriques à une température voisine de 100°.

Les cristaux, obtenus par refroidissement du soufre fondu, sont jaune brun foncé; ils sont jaune clair lorsqu'ils se séparent d'une solution.

La densité du soufre prismatique est 1,958 (DEVILLE) [2], 1,96 d'après RATHKE (3), mais toujours plus faible que celle du soufre octaédrique; sa chaleur spécifique, par contre, est plus élevée que celle de la modification α .

Le point de fusion des cristaux prismatiques varie suivant la proportion des autres variétés allotropiques qu'ils renferment; le soufre prismatique pur fond à 119°,25 (SMITH et CARSON) [4]. Son point de solidification présente des variations analogues à celles du soufre octaédrique. Le soufre liquide, obtenu après fusion, est identique au liquide provenant de la fusion de la variété octaédrique.

Les cristaux de soufre β sont solubles dans le sulfure de carbone.

La variété prismatique est l'état allotropique du soufre le plus stable au-dessus de 95°; à cette température, toutes les autres variétés de soufre tendent à se transformer en soufre prismatique; au-dessous de cette température, et

(1) MITSCHERLICH. *Loc. cit.*

(2) DEVILLE. *C. R.*, t. XXV, p. 857, 1847

(3) RATHKE. *J. Prakt. Chem.*, t. CVIII, p. 235, 1869.

(4) SMITH et CARSON. *Loc. cit.*, 1911.

notamment à la température ordinaire, les cristaux prismatiques se transforment facilement sous l'influence d'un léger choc, au contact d'un cristal de soufre α , en variété octaédrique, la seule stable dans ces conditions. Une goutte de sulfure de carbone agit de même, car, à la température ordinaire, le soufre prismatique est hors d'équilibre; il est par conséquent plus soluble dans le sulfure de carbone que le soufre octaédrique qui est la forme stable dans ces conditions; et le solvant, devenant rapidement saturé par rapport au soufre α , laisse déposer des cristaux de cette variété.

La transformation réciproque du soufre octaédrique en soufre prismatique est réversible; ces deux formes sont énantiotropes. Le point de transformation avait été fixé, par GERNEZ (1), aux environs de $97^{\circ},6$. D'après cet auteur, entre cette température et le point de fusion, il existait pour le soufre α un état d'équilibre instable, qu'il appela *surfusion cristalline*.

Quelques années plus tard, REICHER (2), élève de VAN'T HOFF, en employant la méthode dilatométrique, établit que la température de transformation réciproque des deux variétés octaédrique et prismatique est, très exactement, $95^{\circ},4$.

La transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique est accompagnée d'une absorption de chaleur égale à $2^{\text{cal}},52$ pour 1 gramme de soufre (3); elle est également marquée par une augmentation de volume.

La variation du point de transformation, sous l'influence de la pression, a été déterminée par REICHER (1); pour une augmentation de pression égale à une atmosphère, le point de transition s'élève de $0^{\circ},05$.

Nous avons montré, d'autre part, que les considérations précédentes peuvent se déduire du théorème de H. LE CHATELIER, et les valeurs numériques s'établir à l'aide de l'équation de CLAPEYRON.

(1) GERNEZ. *C. R.*, t. C, p. 1343, 1885.

(2) REICHER. *Zeit. Phys. Chem.*, t. I, p. 221, 1888.

(3) MITSCHERLICH. *Loc. cit.*, 1853.

3° *Soufre nacré*. — Le soufre *nacré* est un état allotropique instable. C'est une variété monotrope qui se transforme rapidement en soufre octaédrique.

Cette modification a été découverte par GERNEZ (1), qui l'obtint sous forme de longues baguettes nacrées, en frottant légèrement les parois du récipient contenant le soufre fondu. On peut également l'obtenir en faisant diffuser, l'une dans l'autre, une solution de bisulfate de potassium et d'hyposulfite de sodium. M. SABATIER (2) a préparé cette variété de soufre en agitant du persulfure d'hydrogène avec de l'alcool et de l'éther. M. SALOMON (3) l'a obtenue en faisant sublimer lentement du soufre entre deux verres de montre.

Ce sont des cristaux appartenant au système clinorhombique, d'aspect nacré, de couleur jaune clair, bien souvent incolores, fondant à 113°,5 d'après SALOMON; à 106°,8 d'après SMITH et CARSON (4).

M. MAQUENNE (5) considère le soufre nacré comme du soufre octaédrique α . En fait, comme toutes les variétés monotropes, le soufre nacré se transforme avec la plus grande facilité, d'une manière irréversible, en une forme stable, dans les conditions de température et de pression où l'on opère. Cependant, nous devons ajouter que M. SALOMON a pu conserver huit mois, sans altération, des échantillons de soufre nacré.

4° *Soufre radié*. — Cette modification, très instable, est une variété monotrope peu connue. On l'obtient en même temps que du soufre nacré, en ajoutant quatre volumes d'alcool à une solution de sulfure d'ammonium saturée de soufre, et en abandonnant ce liquide, à basse température.

5° *Soufre triclinique*. — Cette variété cristalline est une

(1) GERNEZ. *C. R.*, t. XLVIII, p. 144, 1884.

(2) SABATIER. *C. R.*, t. C, p. 1346, 1885.

(3) SALOMON. *Zeit. Kryst.*, t. XXX, p. 605, 1899.

(4) SMITH et CARSON. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXVII, p. 661, 1911

(5) MAQUENNE. *Bull. Soc. Ch.*, t. XLI, p. 228, 1884.

forme monotrope obtenue par FRIEDEL (1), en condensant de la vapeur de soufre; elle se transforme rapidement en soufre octaédrique.

6° *Soufre clinorhombique* d'ENGEL. — Cette forme particulière a été obtenue par ENGEL (2), en faisant agir une solution saturée d'hyposulfite de sodium sur de l'acide chlorhydrique concentré, et maintenu à la température de 15°. On filtre dès que le chlorure de sodium s'est déposé et l'on agite la solution claire avec du chloroforme. Par évaporation de la solution chloroformique, on obtient des cristaux qu'ENGEL pensait être rhomboédriques, et que FRIEDEL (3) a reconnus appartenir au système clinorhombique.

La densité de cette modification égale 2,135. Le soufre d'ENGEL se transforme peu à peu en soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone.

Autres variétés cristallines du soufre. — D'autres variétés cristallines du soufre ont été décrites, mais sont insuffisamment connues; nous ne ferons que souligner ici la propriété remarquable que présente le soufre de cristalliser sous de nombreuses formes incompatibles.

Soufre amorphe. — Un certain nombre d'états allotropiques du soufre amorphe ont été décrits. Ces variétés amorphes prennent, en général, naissance simultanément, en proportions variables, suivant les conditions expérimentales. Elles sont toutes hors d'équilibre, et se transforment sous de nombreuses influences, avec une vitesse plus ou moins grande, dans l'une des deux formes stables octaédrique ou prismatique, suivant que la température à laquelle s'opère la transformation est supérieure ou inférieure à 95°,4.

Les différentes variétés cristallines du soufre donnent du soufre amorphe lorsqu'elles ont été chauffées, vers 170°,

(1) FRIEDEL. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 14, 1879.

(2) ENGEL. *C. R.*, t. CXII, p. 866. 1891.

(3) FRIEDEL. *C. R.*, t. CXII, p. 834, 1891.

en présence de traces de divers oxydes de soufre agissant comme catalyseurs, et refroidies brusquement.

Ces variétés amorphes du soufre sont caractérisées par leur aptitude particulière à entrer en combinaison. Cette activité chimique spéciale se retrouve dans toutes les formes hors d'équilibre, et, par conséquent, dans les différentes variétés amorphes.

De nombreux auteurs ont étudié les conditions de formation, de stabilité et de transformations du soufre amorphe, ainsi que ses propriétés générales. Les résultats trouvés, toujours très obscurs, sont souvent contradictoires. De récentes recherches, notamment celles de SMITH et de ses élèves (1) ont jeté quelque lumière sur cette question jusqu'alors très confuse.

D'après ces auteurs, il existe deux variétés de soufre amorphe (le terme amorphe étant pris dans son sens général, et désignant l'état liquide et l'état solide non cristallin).

L'une de ces variétés est faiblement colorée en jaune, fluide, soluble dans le sulfure de carbone; elle possède une solubilité spéciale dans différents solvants, et présente un coefficient de dilatation décroissant entre 154° et 160°.

C'est le soufre λ des auteurs. Cette variété donne par solidification du soufre cristallin soluble dans le sulfure de carbone, et ne peut être obtenue à l'état trempé.

L'autre variété est brune, visqueuse, insoluble dans le sulfure de carbone, et peut prendre l'état vitreux ou état trempé. C'est le soufre μ des auteurs.

1° *Soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone.*
Cette variété s'obtient:

a) Par refroidissement brusque du soufre porté à une haute température;

b) Par l'action des radiations lumineuses sur le soufre soluble;

(1) SMITH et HOLMÈS. *Zeit. Phys. Ch.*, t. XLII, p. 469, 1903. Voir SMITH, HOLMÈS et HALL. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LII, p. 602, 1905. SMITH et BROWNLIE. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXI, p. 209, 1907. SMITH et CARSON. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXVII, p. 661, 1911.

c) Dans certaines réactions chimiques mettant le soufre en liberté.

a) Lorsqu'on fait couler dans de l'eau fraîche un mince filet de soufre fondu et porté à une température voisine de celle où le liquide atteint son maximum de viscosité (vers 170°), on obtient une masse molle, granuleuse, élastique, plus ou moins colorée, suivant la température à laquelle elle a été portée. Le soufre *mou* ainsi obtenu est à l'état *trempe*; il est constitué par un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Depuis l'époque où Ch. DEVILLE (1) signala pour la première fois l'existence du soufre mou, de nombreux auteurs ont étudié cette variété allotropique. Les travaux de SMITH et HOLMÈS ont permis de fixer les conditions de formation et de stabilité du soufre trempé.

La quantité de soufre insoluble que renferme le soufre *mou* est fort variable; elle dépend de la température à laquelle le soufre fondu a été porté (celle de 170° paraît être la plus favorable); elle dépend aussi du temps pendant lequel le soufre a été chauffé et diminue à mesure que ce temps est plus long.

Cette proportion semble limitée par la difficulté d'obtenir un état suffisant de division dans le refroidissement rapide du soufre fondu et surchauffé; elle peut varier de 4,2 0/0 à 34 0/0.

Le soufre mou obtenu en éteignant dans l'eau froide du soufre enflammé contient 51 0/0 de soufre insoluble. Le soufre bouillant, refroidi brusquement dans l'éther, donne un soufre mou contenant 44,1 0/0 de soufre insoluble. Le soufre porté à 400° , et versé en filet mince dans l'air liquide, donne des fils très fins, durs et cassants à -195° , devenant élastiques quand la température s'élève. Ce soufre trempé est peu coloré, transparent; il peut acquérir une élasticité remarquable; un fil peut, sans se rompre, s'allonger jusqu'à 7,7 fois sa longueur primitive, et revenir à peu près à cette

(1) Ch. DEVILLE. C. R., t. XXVI, p. 117, 1848.

même longueur. Mais cette élasticité ne persiste pas, et, au bout d'une demi-heure, le soufre trempé devient trouble: après 24 heures, il est cassant, opaque, et renferme une proportion très élevée de soufre insoluble dans le sulfure de carbone (VON VEIMARN) [1].

La présence de substances étrangères influe beaucoup sur la teneur du soufre mou en soufre insoluble. Le contact de l'air, la présence d'anhydride sulfureux, d'acide chlorhydrique, des acides phosphoriques favorisent la production du soufre insoluble, dont la proportion peut atteindre 38 0/0. Par contre, l'azote, l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré abaissent cette proportion qui varie, dans ce cas, de 4,7 0/0 à 0,8 0/0. Enfin, en présence d'ammoniac, de potasse, le soufre amorphe insoluble ne se forme plus.

La formation de cette variété insoluble paraît être due à la présence de traces d'anhydride sulfureux ou d'acide sulfurique dans le soufre naturel. Quand il a été maintenu longtemps à 448°, ou chauffé quelque temps dans le vide, ou encore lavé à l'eau avant d'être liquéfié, ou fondu aussitôt après sa cristallisation, la proportion de la forme insoluble est considérablement diminuée dans le soufre soumis à un refroidissement brusque. L'air, l'anhydride sulfureux, les halogènes, leurs hydracides rendent au soufre purifié sa propriété de donner du soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

L'action de l'iode est remarquable.

L'addition de 2 0/0 de cet élément facilite l'obtention du soufre insoluble par surchauffe et refroidissement brusque. En présence d'iode, le soufre chauffé à 110° donne 4 0/0 de soufre insoluble; chauffé à 448° la proportion s'élève à 62,7 0/0.

Le soufre naturel, soigneusement purifié et débarrassé des gaz qu'il renferme par une ébullition lente, ne donne plus de soufre insoluble par la trempe. De plus, le soufre pur fondu conserve sa couleur jaune clair et sa fluidité jusqu'à la température d'ébullition. Par refroidissement, il

(1) VON VEIMARN. *J. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XLII, p. 474, 1910.

se forme uniquement du soufre cristallin, complètement soluble dans le sulfure de carbone. SMITH et HOLMÈS admettent que le soufre fondu, ainsi purifié, est toujours constitué par les deux formes allotropiques liquides S_λ et S_μ , mais μS se transforme si vite en S_λ qu'il ne peut être obtenu en surfusion. Au contraire, en présence de traces de SO^2 , d'iode et d'autres substances analogues qui agissent comme *catalyseurs négatifs*, une quantité plus ou moins grande de S_μ est en surfusion et donne le soufre amorphe insoluble (SMITH).

b) Le soufre insoluble prend naissance par l'action des radiations lumineuses sur le soufre soluble dans le sulfure de carbone.

Les expériences anciennes de LALLEMAND (1) ont montré que sous l'influence des radiations solaires, concentrées à l'aide d'une lentille, une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone laisse déposer du soufre insoluble.

A. RANKIN (2) a précipité le soufre μ des solutions de soufre octaédrique α sous l'influence de la lumière violette et des radiations de plus faibles longueurs d'onde. En opérant à température constante, l'action de l'irradiation est d'autant plus marquée que la concentration est plus grande. En opérant sur des solutions d'égale concentration, l'action de la lumière est d'autant plus faible que la température est élevée.

La réaction est réversible; la transformation du soufre soluble en soufre μ est favorisée par la lumière, et l'obscurité produit la transformation inverse. L'ammoniac, l'hydrogène sulfuré agissent comme catalyseurs pour accélérer cette dernière transformation, et comme catalyseur négatif pour empêcher la précipitation, même à la lumière solaire.

A. WIGAND (3) a démontré aussi que la transformation du soufre soluble α en soufre insoluble μ est une réaction pho-

(1) LALLEMAND. *C. R.*, t. LXX.

(2) A. RANKIN. *Chemistry*, t. II, n° 1, p. 1, 1907.

(3) A. WIGAND. *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. LXV, p. 442, 1909.

tochimique réversible, conduisant à un véritable équilibre photochimique. A la lumière, l'équilibre est déplacé en faveur du soufre insoluble, dont la proportion, à 118°, est accrue de 10 0/0. Ces résultats ont été confirmés par le même auteur, à l'aide de déterminations cryométriques; l'état d'équilibre du soufre dans l'obscurité est déplacé par la lumière, et l'on peut, par un séjour dans l'obscurité, le ramener à l'état initial. WIGAND (1) a mesuré à l'aide du calorimètre à glace la quantité de chaleur absorbée par la précipitation du S insoluble d'une solution de soufre dans le CS², il a trouvé une absorption de 15 cal.,8 pour 1 gramme.

Les radiations lumineuses agissent aussi sur le soufre fondu, en provoquant la formation d'une certaine quantité de soufre insoluble. Elles paraissent être sans action sur le soufre solide ou lui font subir une transformation pratiquement nulle.

c) La variété de soufre insoluble dans le sulfure de carbone se forme aussi dans certaines réactions ou cet élément est mis en liberté.

La décomposition des halogénures de soufre, des acides de la série thionique, celle des hyposulfites et des polysulfures solubles par les acides ou par les halogènes, donne un mélange de soufre soluble et insoluble, à proportions variables.

La précipitation par les acides concentrés peut donner des rendements très élevés en soufre insoluble. Dans le cas des halogènes, l'action du brome donne une proportion plus forte en soufre insoluble que l'action de l'iode (SMITH et BROWNLIE) [2].

D'après ces auteurs, la mise en liberté du soufre donne tout d'abord un soufre insoluble; celui-ci passe à l'état de soufre soluble dans le sulfure de carbone pendant que le précipité se rassemble et durcit. Cette transformation est retardée par la présence d'acides ou d'éléments halogènes,

(1) A. WIGAND. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXVII, p. 423, 1911.

(2) SMITH et BROWNLIE. *Zeit. Phys. Ch.*, t. LXI, p. 209, 1907.

et le soufre obtenu contient des quantités variables de soufre insoluble; si l'action des acides et des halogènes est particulièrement favorable, le soufre précipité peut être totalement insoluble.

Les différents soufres commerciaux: *soufre en canon*, *soufre trituré*, *fleurs de soufre*, sont constitués par des mélanges de soufre soluble et insoluble, en proportion très variable.

Le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, est une poudre jaune clair, de densité 2,046 (TROOST et HAUTEFEUILLE) [1].

Cette variété se transforme aux températures inférieures à 94°,4 en soufre octaédrique α avec une vitesse qui dépend de la température. Dans les conditions ordinaires, elle peut s'effectuer en quelques jours, ou se prolonger pendant des années. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 12^{cal},5 (M. BERTHELOT), de 9^{cal},1, d'après PETERSEN (2), pour un gramme de soufre.

Si la transformation a lieu vers 100°, elle est beaucoup plus rapide, et l'on obtient des cristaux prismatiques. A la chaleur dégagée, indiquée plus haut, s'ajoute la chaleur de transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique, et, finalement, la chaleur dégagée peut être assez considérable pour provoquer la fusion du soufre amorphe.

2° *Soufre amorphe soluble dans le sulfure de carbone.* — Cette variété s'obtient toujours mélangée avec la précédente. SMITH et HOLMÈS l'ont étudiée à l'état liquide; c'est le soufre λ de ces auteurs.

Le soufre soluble se forme en proportions prépondérantes dans la décomposition des polysulfures et des hyposulfites solubles par les acides dilués. Avec les acides concentrés la forme insoluble domine (SMITH et BROWNLIE) [3]. D'après SMITH, le soufre soluble ne pourrait rester surfondu; il se solidifie sous forme de soufre octaédrique ou prismatique,

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE. *C. R.*, t. LXIX, p. 48, 1869.

(2) PETERSEN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. VIII, p. 601, 1891.

(3) SMITH et BROWNLIE. *Zeit. Phys. Ch.*, t. LXI, p. 209, 1907.

suivant la température. C'est donc une variété très instable qui n'est bien connue qu'à l'état liquide.

Autres variétés amorphes du soufre. — On a décrit encore quelques variétés amorphes du soufre.

a) MAGNUS (1), WEBER (2), Ch. DEVILLE (3), M. BERTHELOT (4) ont obtenu une variété de soufre soluble dans le sulfure de carbone, et devenant insoluble après évaporation du solvant. Cette variété est probablement du soufre soluble devenant insoluble sous l'action de la chaleur ou de la lumière.

b) Enfin, tout récemment W. ATEN (1913) [5] a décrit une variété de soufre amorphe ($S\pi$) soluble dans le toluène, et stable seulement aux températures voisines de -80°C .

En résumé, le soufre peut revêtir de très nombreuses formes allotropiques, suivant les conditions expérimentales auxquelles il est soumis. Quelques-unes de ces variétés ont été étudiées, d'une façon très approfondie, par un certain nombre d'auteurs. Parmi ces états bien connus, il convient de citer les deux variétés cristallines énantiotropes: le soufre α et le soufre β ; et la variété amorphe: le soufre μ .

(1) MAGNUS. *Ann. Pogg.*, t. XCIX, p. 145, 1856.

(2) WEBER. *Ann. Pogg.*, t. CXLI, p. 432, 1870.

(3) Ch. DEVILLE. *Pharm. Centralhall.*, t. CC, 1848.

(4) M. BERTHELOT. *C. R.*, t. XLIV, p. 563, 1857.

(5) W. ATEN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXXIII, p. 443, 1913.

SÉLÉNIUM

Les analogies profondes du sélénium et du soufre se retrouvent dans les différentes modifications allotropiques que ces éléments peuvent affecter, et le sélénium présente de nombreuses formes distinctes sous les divers états physiques.

SÉLÉNIUM EN VAPEUR. — La densité de vapeur du sélénium offre des caractères analogues à celle du soufre. Les mesures faites à 1800° (1), à 1420° (2), à 1050° (3), à 950° (3) montrent qu'à ces températures la densité correspond à la molécule Se^2 . Celle-ci se polymérise à une température plus basse, et tend vers Se^3 à 860° (3) ; fort probablement elle atteint cette valeur aux environs de la température d'ébullition, vers 690°.

Le sélénium, à l'état de vapeur, possède donc une molécule polymérisée, mais cette complexité moléculaire paraît moins grande que celle du soufre en vapeur. Nous devons faire remarquer, cependant, que l'on ne connaît pas la densité de vapeur au point d'ébullition, car cette constante physique est délicate à déterminer ; plusieurs valeurs, fort différentes, ont été données. D'après DANIEL BERTHELOT, ce point est compris entre 685° et 694°, soit en moyenne 690° (4).

La difficulté que l'on rencontre dans la détermination des constantes physiques du sélénium est une des caractéristiques de cet élément. On éprouve les mêmes hésitations dans la détermination du point de fusion, et dans celle

(1) BILTZ. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XIX, p. 385, 1896.

(2) St-CLAIRE DEVILLE et TROOST. *C. R.*, t. LVI, p. 891, 1863.

(3) SZARVASY. *Ber. Chem. Ges.*, t. XXX, p. 1244, 1897.

(4) DANIEL BERTHELOT. *C. R.*, t. CXXXIV, p. 705, 1902.

du point de transformation des variétés allotropiques. Les valeurs anciennes données pour ces divers changements d'état varient dans de très larges limites, suivant les observateurs; et ce n'est que tout récemment que l'on a déterminé, d'une façon fort approchée, les diverses températures où le sélénium subit un changement d'état accompagné d'une variation thermique.

SÉLÉNIUM LIQUIDE. — Le sélénium que l'on trouve ordinairement dans le commerce, ou sélénium *vitreux*, est à l'état trempé. Lorsqu'on le chauffe, il commence à se ramollir vers 50°, et n'est complètement liquide que vers 220°. (SAUNDERS) [1]. Cette variété amorphe présente tous les états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide.

SÉLÉNIUM SOLIDE. — Le sélénium solide se présente sous trois formes distinctes: deux cristallines et une amorphe.

Les nombreux auteurs qui ont étudié les constantes physiques des diverses variétés allotropiques du sélénium ont donné des résultats contradictoires.

C'est que les différents changements d'état qu'éprouve le sélénium n'ont pas lieu d'une façon brusque, à une température définie, mais bien d'une façon lente et progressive, dans un intervalle de température pouvant atteindre plusieurs degrés.

Ce n'est qu'en faisant varier lentement la température, ou en opérant en présence d'un catalyseur déterminé que l'on a pu obtenir des transformations dans un intervalle de température de plus en plus restreint.

Les variétés commerciales sont bien souvent des mélanges, ce qui explique les résultats déconcertants de certaines recherches.

Sélénium cristallin. — On connaît deux états allotropiques cristallins du sélénium.

1° *Sélénium métallique.* — Cette variété de sélénium est la plus stable. Elle se forme quand on maintient, pendant un

(1) P. SAUNDERS. *J. of. Phys. Chem.*, t. IV, p. 423, 1900.

certain temps, les différentes sortes de sélénium à une température comprise entre 105° et 219° , point de fusion de cet élément. L'acide sulfurique concentré, saturé à chaud de sélénium, laisse déposer, par refroidissement, du sélénium métallique. De même cette modification se dépose, par refroidissement, d'une solution concentrée de potasse qui a été saturée de sélénium à 230° (COSTE) [1]. Par sublimation lente, MUTHMANN (2) a obtenu de beaux cristaux de sélénium métallique, et DITTE (3) a pu les obtenir par dissociation de l'hydrogène sélénié en tube scellé.

La variété stable du sélénium prend également naissance dans certaines réactions chimiques où cet élément est mis en liberté. C'est ainsi que FRÉBEL (4) l'a obtenu par l'action de l'air sur les solutions de sélénium d'ammonium, et FABRE (5) par l'action de l'air humide sur l'hydrogène sélénié.

Le sélénium métallique ou sélénium noir, cristallise sous forme de prismes appartenant au système hexagonal (DITTE); parfois on l'obtient en cristaux rhomboédriques isomorphes avec le tellure (MUTHMANN).

C'est la variété la plus dense. Le poids spécifique du sélénium métallique a été déterminé par de très nombreux auteurs qui ont trouvé une valeur voisine de 4,8. Les recherches récentes de M. COSTE assignent à cette forme une densité de 4,82 à 17° . La chaleur spécifique moyenne entre 20° et 98° est 0,0716 (REGNAULT). De toutes les variétés allotropiques du sélénium, c'est la moins soluble dans le sulfure de carbone (6). HITTORF (7) a montré que le sélénium métallique conduit l'électricité, et que cette conductibilité croît avec l'élévation de température.

(1) M. COSTE. *C. R.*, t. CXLIX, 674, 1909.

(2) MUTHMANN. *Ber. Chem. Ges.*, t. XX, p. 990, 1887.

(3) DITTE. *Ann. Sc. Ec. Norm.* (2), t. I, p. 302, 1872.

(4) FRÉBEL. *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, t. XLIX, p. 590, 1840.

(5) FABRE. *Ann. Ch. Phys.* (6), t. X, p. 472, 1887.

(6) PETERSEN. *Zeit. Ph. Chem.*, t. VIII, p. 612, 1891.

(7) HITTORF. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. LXXXIV, p. 214, 1851.

D'après les observations de MAI (1), les anciennes recherches de W. SMITH, de SIEMENS (2) et les récentes expériences de MARC (3), de RIES (4) et de KRUYT (5), la conductibilité du sélénium augmente sous l'influence des radiations lumineuses. Les rayons X agissent dans le même sens (PERREAU) [6], ainsi que les radiations émises par le radium (BLOCH) [7]. Cette propriété remarquable forme le principe du photophone de BELL (8).

Les cristaux qui conviennent le mieux pour les recherches de conductibilité sont ceux que l'on obtient en chauffant le sélénium à 200° et en le laissant lentement refroidir. Les cristaux formés sont en gros grains et offrent la plus grande sensibilité à l'action de la lumière.

Pour certains auteurs, la variété sensible à la lumière est un mélange de deux variétés, dont l'une est seulement conductrice. Sous l'influence de la lumière, l'équilibre serait déplacé vers cette modification; il y aurait mise en liberté d'un certain nombre d'ions ou d'électrons, lesquels s'unissent de nouveau aux molécules de sélénium dans l'obscurité en ramenant l'équilibre initial (SIEMENS, HUSCHUS) [9].

Il semble, cependant, que la présence de substances étrangères influe considérablement sur la sensibilité du sélénium à la lumière, et cette question n'est pas définitivement résolue.

RUHMER (10) a montré que la conductibilité du sélénium peut devenir 80 fois plus grande sous l'action d'une lampe

(1) MAI in WILLONGHBY SMITH. *Am. J. Sc.* (3), t. V, p. 301, 1873.

(2) SIEMENS. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. CLIX, p. 117, 1876, et *passim*.

(3) MARC. *Die Phys. Chem. Eigensch. d. Selens. Hambourg et Leipzig*, 1907.

(4) RIES. *Phys. Zeit.*, t. IX, p. 164, 1908.

(5) KRUYT. *Zeit. Anorg. Chem. Hambourg*, t. LXIV, p. 305, 1909.

(6) PERREAU. *C. R.*, t. CXXIX, p. 956, 1899.

(7) BLOCH. *C. R.*, t. CXXXII, p. 914, 1901.

(8) BELL. *Ann. Ch. Phys.* (5), t. XXI, p. 399, 1880.

(9) HUSCHUS. *J. Soc. Ch. Phys. R.*, t. XV, p. 125, 1884.

(10) RUHMER. *Phys. Zeit.*, t. III, p. 468, 1902.

de 16 bougies. Tout récemment, BROWN (1) a décrit une variété très instable de sélénium, conduisant fort bien l'électricité, mais dont la conductibilité *diminue* avec l'intensité lumineuse.

2° *Sélénium rouge clinorhombique*. — Cette variété cristalline, peu stable, se dépose des solutions sulfocarboniques de sélénium amorphe. On l'obtient également en dissolvant le sélénium métallique dans le sulfure de carbone, dans l'aniline, le nitrobenzène, et en refroidissant rapidement les solutions (M. COSTE) [2].

D'après les observations de MITSCHERLICH (3), de MUTHMANN (4), le sélénium rouge cristallise sous des formes dérivant du système clinorhombique.

La densité du sélénium rouge, intermédiaire entre celle des deux autres états allotropiques, égale 4.455 à 20° (COSTE). Cette modification est plus soluble dans le sulfure de carbone que le sélénium métallique; elle est moins soluble que le sélénium amorphe.

Le sélénium rouge est peu stable. Lorsqu'on le chauffe avec précaution il se transforme en sélénium métallique, et par refroidissement il ne reprend pas sa couleur et ses propriétés particulières. La transformation est plus ou moins complète, suivant la durée du chauffage.

Pour obtenir de nouveau cette modification il faut dissoudre, dans un solvant approprié, le sélénium métallique qui vient de se former. En refroidissant rapidement la solution saturée à chaud, les cristaux rouges clinorhombiques se déposent.

Un certain nombre d'auteurs ont étudié la température à laquelle le sélénium rouge se transforme en sélénium métallique. D'après MITSCHERLICH, MUHTMANN, ces cris-

(1) BROWN. *Phys. Zeit.*, t. XI, p. 481, 1910.

(2) M. COSTE. *Loc. cit.*

(3) MITSCHERLICH. *An. Ch. Phys.* (3), t. XLVI, p. 301, 1856.

(4) MUTHMANN. *Loc. cit.*

taux sont stables jusqu'à 120°, 130°; d'après RAMMELSBURG (1) ils commencent à se transformer au-dessous de 100°. Les recherches de M. COSTE montrent qu'en maintenant pendant cinq heures le sélénium rouge entre 105° et 107°,5, la transformation peut être considérée comme complète.

Le point de fusion de la modification rouge est supérieur à la température de transformation; il ne peut donc être obtenu qu'en projetant quelques cristaux sur une surface déjà chauffée.

D'après MITSCHERLICH, cette variété de sélénium fond aux environs de 200°, et d'après SAUNDERS (2), vers 170°-180°. En prenant le *point de fusion instantané*, M. COSTE a constaté la fusion des cristaux rouges à 144°; le liquide obtenu ne tarde pas à se solidifier de nouveau en se transformant en sélénium métallique.

Sélénium amorphe. — Le sélénium amorphe peut se présenter sous deux aspects différents: le *sélénium vitreux* et la *fleur de sélénium*.

1° *Sélénium vitreux.* — Le sélénium vitreux prend naissance par refroidissement rapide des différentes formes de cet élément portées à une température supérieure au point de fusion (219°). Le sélénium vitreux que l'on trouve dans le commerce est à l'état trempé; c'est une variété hors d'équilibre.

Pris en masse, le sélénium vitreux est brun noirâtre par réflexion, rouge par transmission; sa cassure est vitreuse, conchoïdale; sous une faible épaisseur, il est rouge et translucide. Sa densité varie, suivant les auteurs, de 4,26 à 4,32 (BERZÉLIUS, SCHAFFGOSCH, RAMMELSBURG) [3]. M. COSTE a trouvé dernièrement 4,302 à 20°. C'est la modification la moins dense du sélénium. Cette variété, constituée surtout

(1) RAMMELSBURG. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. CLII, p. 151, 1874.

(2) SAUNDERS. *Loc. cit.*, 1900.

(3) SCHAFFGOSCH, *J. prakt. chem.*, t. XLIII, p. 308, 1848.

par du sélénium amorphe peut renfermer une faible proportion de sélénium métallique ou des bulles gazeuses, et ces deux causes font varier la densité dans des sens opposés. Sa chaleur spécifique est la plus élevée des trois variétés du sélénium; elle a une valeur moyenne de 0,1031 entre 19° et 87° (REGNAULT) [1].

D'après BETTENDORF et WILLNER (2), cette valeur égale 0,0953 entre 20° et 38°; 0,1104 entre 22° et 53°, et 0,1147 entre 20° et 62°. Cette variation rapide de la chaleur spécifique avec la température se retrouve dans tous les corps à l'état trempé.

Le sélénium vitreux est mauvais conducteur de la chaleur (REGNAULT) et de l'électricité (HITTORF).

Le sélénium vitreux est à l'état surfondu. Lorsqu'on le chauffe lentement, il se ramollit vers 50°, puis se liquéfie; à ce moment, si la température ne s'élève que très lentement et se trouve inférieure au point de fusion: 219°, la surfusion cesse, le liquide se solidifie à nouveau et il se forme du sélénium métallique. Ce phénomène a été observé pour la première fois par LEHMANN (3).

La chaleur dégagée au moment où la surfusion cesse est considérable. HITTORF a observé le premier ce dégagement de chaleur qui fut par la suite étudié qualitativement par REGNAULT (4), et quantitativement par FABRE (5). D'après les mesures de ce dernier, la chaleur de transformation est égale à 5^{Cal.},58 (pour un atome Se = 79):

Un certain nombre de recherches ont été faites sur la température à laquelle le sélénium vitreux se transforme en sélénium métallique. Ce point ne peut être nettement déterminé, car la transformation s'effectue dans un intervalle de température fort considérable. En effet, le sélénium

(1) REGNAULT. *Ann. Ch. Ph.* (2), t. LXXIII, p. 51, 1840.

(2) BETTENDORF et WILLNER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. CXXXIII, p. 293, 1868.

(3) LEHMANN. *Ann. Ph. Chem. Wiede.*, t. LXII, p. 280, 1897.

(4) REGNAULT. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XLVI, p. 281, 1856.

(5) FABRE. *Ann. Ch. Phys.* (6), t. X, p. 472, 1887.

métallique ne peut se former qu'au-dessous de la température de fusion (219°), et qu'au-dessus de la température où la vitesse de cristallisation est nulle. Entre ces deux limites extrêmes se trouve une température où la vitesse de cristallisation est maximum; à ce point, la transformation se fera le plus rapidement possible.

Ces trois points différents ont été observés par de nombreux auteurs avec des résultats parfois contradictoires dus, fort probablement, à la vitesse avec laquelle le sélénium était chauffé. D'après HITTORF (1), le point inférieur est situé vers 80° , et la température où la transformation atteint son maximum de vitesse est 125° . LEHMANN, en faisant fondre lentement du sélénium vitreux sous le microscope, a observé que cette modification fond en un liquide rouge dans lequel des cristaux de sélénium métallique prennent naissance; ceux-ci fondent à leur tour au-dessus de 219° , en donnant un liquide rouge foncé.

Ces faits ont été interprétés d'une façon remarquablement simple par M. H. LE CHATELIER: cette double fusion est due à la transformation du sélénium vitreux instable en sélénium métallique stable; celui-ci se solidifie, puis fond à son tour aux environs de 220° . Le sélénium métallique ne peut se former, dans ces conditions, qu'au-dessus de 80° , et ne peut exister qu'au-dessous de 219° qui est son point de fusion. Au-dessus de ces limites, le sélénium est liquide; au-dessous, il est en surfusion, à l'état trempé, et sa vitesse de cristallisation est pratiquement nulle.

Dernièrement, M. COSTE (2) a établi que le sélénium métallique commence à se former à 98° . En opérant à 100° , la transformation est complète en une heure. En présence de sélénium d'argent, la transformation commence 10° plus bas, et à 100° la transformation est complète en 30 minutes. Par contre l'arsenic, agissant comme catalyseur négatif, retarde la transformation.

A la température ordinaire, le sélénium vitreux possède

(1) HITTORF. *Loc. cit.*

(2) M. COSTE. *Loc. cit.*

done une stabilité apparente très grande, car ce n'est qu'aux environs de 98° que la vitesse de cristallisation prend une valeur appréciable. Mais ce n'est pas là un état réellement stable, car le sélénium métallique, maintenu à des températures inférieures à son point de fusion, ne se transforme jamais en variété vitreuse. Pour obtenir cette modification, il faut fondre le sélénium cristallisé, et refroidir brusquement le liquide obtenu.

2° *Fleur de sélénium*. — Le sélénium libéré brusquement dans certaines réactions chimiques est à l'état très divisé, de couleur rouge, et constitue la *fleur de sélénium*.

La fleur de sélénium est formée par un mélange à proportions très variables de sélénium amorphe et de sélénium métallique. Cette dernière forme peut s'y trouver à l'état de traces, ou encore en proportion notable.

Sous l'influence des divers facteurs capables de faire cesser les états hors d'équilibre, la fleur de sélénium se transforme en la modification métallique. La chaleur, les radiations lumineuses (HITTORF) [1], le sulfure de carbone (RAMMELSBURG) [2], (MITSCHERLICH) [3], SAUNDERS) [4] activent cette transformation. C'est là un fait très général.

La forme amorphe est, des trois variétés allotropiques de cet élément, la plus soluble dans le sulfure de carbone.

On a comparé souvent les variétés allotropiques du sélénium à celles présentées par le soufre. Si l'on veut établir un parallèle entre les diverses modifications de ces deux métalloïdes, il faut rapprocher le sélénium métallique hexagonal des variétés cristallines énantiotropes du soufre. Le sélénium rouge clinorhombique doit être comparé aux deux modifications clinorhombiques instables : soufre nacré et soufre radié. Quant au sélénium amorphe, il se rapproche du soufre mou, trempé au moyen de l'air liquide, et très riche en soufre amorphe.

(1) HITTORF. *Loc. cit.*

(2) RAMMELSBURG. *Loc. cit.*

(3) MITSCHERLICH. *Loc. cit.*

(4) SAUNDERS. *Loc. cit.*

TELLURE

Ainsi que le soufre et le sélénium, le tellure existe sous plusieurs états allotropiques distincts.

TELLURE EN VAPEUR. — La vapeur de tellure, fortement colorée en brun à la température du rouge, prend une couleur jaune d'or vers 1400° ; sa densité décroît progressivement et garde une valeur constante égale à 9,08 à 1439° (SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST) [1].

TELLURE SOLIDE. — A l'état solide, le tellure peut revêtir des formes allotropiques analogues à celles du sélénium ou du soufre, mais cependant beaucoup moins nombreuses. On connaît un tellure cristallin et un tellure amorphe; on a décrit, d'autre part, un tellure trempé, mélange des deux premières sortes.

Tellure cristallin. — Le tellure cristallin prend naissance pendant le refroidissement du tellure pur fondu (ROSE) [2]; dans la dissociation de l'hydrogène telluré (DITTE) [3]; par sublimation à 440° (BREITHAAPT) [4]. Il se forme aussi par l'action de l'oxygène de l'air sur les solutions saturées de tellure dans les solutions concentrées de tellurure de potassium.

Cette modification cristallise, suivant les conditions expérimentales, sous différentes formes appartenant au système

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. *C. R.*, t. LVI, p. 891, 1863.

(2) ROSE. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXVI, p. 244, 1850.

(3) DITTE. *C. R.*, t. LXXIV, p. 980, 1872.

(4) BREITHAAPT. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. VII, p. 527, 1826.

rhomboédrique, isomorphes bien souvent avec l'argent, l'antimoine et le bismuth (ROSE).

La variété obtenue par l'action des oxydants sur les composés du tellure, est une poudre noire, amorphe, présentant parfois des cristaux microscopiques.

BERTHELOT et FABRE (1) la considèrent comme identique au tellure cristallin, car ces deux variétés dégagent la même quantité de chaleur dans leur dissolution dans un mélange de brome et d'eau de brome.

La densité du tellure cristallisé a été déterminée par un certain nombre d'auteurs; leurs résultats ne sont pas toujours concordants. D'après les dernières mesures de BELJANKINE (2) la densité du tellure cristallin varie de 6,072 à 6,336. Le chiffre le plus élevé paraît être le meilleur. Tout récemment (mars 1913), E. COHEN et KROENER (3) ont critiqué les constantes physiques attribuées jusqu'à ce jour au tellure. Ces auteurs pensent que les différents observateurs ont opéré sur des mélanges de plusieurs modifications, et poursuivent de nouvelles recherches, actuellement en cours, sur la densité des formes allotropiques du tellure.

La chaleur spécifique moyenne, entre 98° et 180°, égale 0,04757 (REGNAULT) [4].

D'après ADAM (5), la conductibilité du tellure est légèrement modifiée par l'action de la lumière. Cette sensibilité serait mille fois plus faible que celle du sélénium.

Tellure amorphe. — Le tellure amorphe précipite par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acide tellureux ou l'acide tellurique. C'est une poudre noire, très altérable à l'air, qui se transforme en tellure cristallin en dégageant

(1) BERTHELOT et FABRE. *Ann. Ch. Ph.*, t. XIV, p. 95, 1888.

(2) BELJANKINE. *J. Soc. Russ. Phys. Chim.*, t. XXXIII, p. 670, 1901.

(3) E. COHEN et KROENER. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXXII, p. 587, 3-1913.

(4) REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (3), t. XLVI, p. 280, 1856.

(5) ADAMS. *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. CLIX, p. 629, 1857.

24^{Cal.}, 116 (pour un atome $\text{Te} = 127,6$) [BERTHELOT et FABRE].

Le tellure fondu, puis refroidi brusquement par projection dans l'eau froide, donne naissance à des grains de diamètre différent, constitués par un mélange à proportion fort variable de tellure cristallin et de tellure amorphe. Les grains de moindres dimensions sont les plus riches en tellure amorphe, et leur dissolution dans l'eau bromée dégage une quantité de chaleur analogue à celle dégagée par le tellure précipité par l'action de l'anhydride sulfureux. Les grains les plus gros dégagent, dans les mêmes conditions, une chaleur sensiblement égale à celle dégagée par le tellure cristallisé et le tellure pulvérulent provenant de la mise en liberté de ce métalloïde par l'action de l'oxygène de l'air sur les tellurures alcalins. D'autres grains enfin, de grosseur moyenne, donnent des chaleurs intermédiaires.

Le tellure en grenaille est donc du tellure trempé, mélange de tellure cristallisé et de tellure amorphe. Cette variété est en tout point comparable au soufre mou.

AZOTE

Un certain nombre de recherches ont été faites pour vaincre la passivité chimique qui caractérise l'azote à la température ordinaire, et pour obtenir un état allotropique, analogue à l'ozone, où l'activité chimique de l'azote serait exaltée.

Dans cet ordre d'idées, certains faits ont permis à S. HUNT (1) de considérer l'azote libre comme étant le nitrile de l'acide azoteux.

D'après J. THOMSON et THRELFALL (2), lorsqu'on soumet l'azote à l'action des décharges électriques, sous une pression réduite à 20mm., ce gaz éprouve une contraction pouvant atteindre 8 à 10 0/0 de son volume; le gaz condensé reprend son volume initial dès qu'on le porte à 100°. Des recherches ultérieures n'ont pas confirmé cette observation, et il semble établi que l'azote ne subit aucune contraction sous l'influence de la décharge électrique (BERTHELOT).

Tout récemment, M. STRUTT (3) a montré que sous l'influence de la décharge résiduelle l'azote peut acquérir une activité chimique surprenante, et se combiner, dès la température ordinaire, à toute une série de corps simples ou composés.

Cet azote actif, dont on connaît quelques caractères spectroscopiques et diverses propriétés chimiques, peut être considéré comme un état allotropique de l'azote. On observe sa formation en faisant jaillir, dans un tube à vide contenant de l'azote très pur, la décharge d'une bouteille de Leyde.

(1) Sterry HUNT. *C. R.*, t. LV, p. 460, 1862.

(2) J. THOMSON et THRELFALL. *In Moissan Ch. Min.*, t. I, p. 551.

(3) R.-J. STRUTT. *Proc. Roy. Soc. (A)*, t. LXXXV, p. 377, 1911.

R.-J. STRUTT. *Proc. Roy. Soc. (A)*, t. LXXXVI, p. 56, 1911.

Il se produit une décharge résiduelle illuminant le tube d'une lueur jaune élatante. Cette luminescence présente un spectre de bandes constitué par une bande jaune très brillante, par une bande verte, et par une bande rouge; elle disparaît sous l'action de la chaleur, et apparaît de nouveau lorsqu'on refroidit.

L'azote lumineux peut être entraîné hors du tube à décharge dans un récipient où on peut le faire réagir sur différents corps. La plupart des métalloïdes sont attaqués. Avec le phosphore, une réaction violente a lieu avec formation de phosphore rouge; avec l'iode, il se produit des phénomènes lumineux remarquables.

Avec le sodium, le potassium, le magnésium, le cadmium, le zinc et le plomb, on observe, à la température ordinaire, des phénomènes analogues accompagnant la formation des azotures correspondants. Avec le mercure, on peut mettre en évidence l'absorption de l'azote, et la formation d'un azoture explosif décrit par THRELFALL.

Plusieurs corps composés donnent lieu, en présence de l'azote luminescent, à des réactions remarquables. Certains, tels que le bioxyde de manganèse, l'oxyde cuivrique, agissant comme catalyseurs, détruisent l'azote lumineux; d'autres, tels que les chlorures d'étain, l'iodure mercurique, le chlorure cuivreux, donnent lieu à des phénomènes lumineux intéressants. Enfin, l'azote ainsi activé, agit sur les composés organiques avec formation de cyanogène identifié par son spectre et ses réactions chimiques particulières.

Certains auteurs, notamment M. E. TIEDE (1), ont critiqué les expériences de STRUTT, et pensent que les phénomènes décrits par ce dernier auteur sont dus à la présence de traces d'oxygène dans l'azote mis en expérience. Cependant, STRUTT (2) a observé de nombreuses réactions de l'azote activé; il a démontré que les phénomènes ne se produisent qu'en opérant sur de l'azote très pur, et sont d'autant plus sensibles que l'on emploie un gaz purifié avec plus

(1) E. TIEDE. *D. Ch. Ges.*, t. XLVI, p. 340, 1913.

(2) R.-J. STRUTT. *Phys. Zeit.*, t. XIV, p. 215, 1913.

de soin. Les recherches ultérieures de KÆNIG et E. ELÖD (1) ont confirmé en tout point celles de STRÜTT.

L'azote peut donc prendre, sous l'influence de la décharge électrique condensée, une activité chimique très grande. Les recherches actuelles permettront, fort probablement, d'établir la nature moléculaire spéciale de l'azote luminescent.

(1) A. KÆNIG et E. ELÖD. *Phys. Zeits.*, t. XIV, p. 165, 1913.

PHOSPHORE

PHOSPHORE EN VAPEUR. — Les nombreuses recherches faites sur la densité de vapeur du phosphore montrent que jusqu'à 1000° elle conserve la valeur 4,29, correspondant à la molécule P^4 . D'après V. MEYER et BILTZ (1), la densité diminue aux températures plus élevées, et devient égale à 3,15, vers 1700°. Enfin, au rouge blanc, la densité de vapeur du phosphore correspondant à la molécule P^2 (MENSCHING et MEYER) [2]. Tout récemment, MM. STOCK, GIBSON et STAMM (3) [1912] ont repris l'étude de la densité de vapeur du phosphore; ces auteurs ont montré qu'entre 500° et 700° la vapeur correspond à P^4 , et suit les lois de MARIOTTE et de GAY-LUSSAC. Au-dessus de 700°, la molécule tend à se dépolymériser. En opérant sous la pression de 76 cm., à la température de 800°, un centième de P^4 est transformé en P^2 ; à la température de 1200°, la transformation affecte le tiers des molécules. Sous une pression réduite à un quart d'atmosphère, et à la température de 1200°, les deux tiers de P^4 sont transformés en P^2 .

La quantité de chaleur absorbée dans cette dépolymérisation est considérable; à volume constant, elle égale 50^{Cal},3 entre 900° et 1000°, et 49^{Cal},2 entre 1100° et 1200°.

PHOSPHORE LIQUIDE. — Les différentes variétés allotropiques du phosphore solide donnent toutes, par fusion, le même liquide incolore, entrant en surfusion avec une extrême facilité, et capable d'exister à l'état *vitreux* aux

(1) MEYER et BILTZ. *D. Chem. Gesell.*, t. XXII, p. 725, 1889.

(2) MENSCHING et MEYER. *D. Chem. Gesell.*, t. XX, p. 1833, 1887.

(3) STOCK, GIBSON et STAMM. *D. Chem. Gesell.*, t. XLV, p. 3527, 1912.

températures sensiblement plus basses que le point de fusion.

Le phosphore blanc ordinaire fond à $44^{\circ},3$, en donnant du phosphore liquide. Le phosphore rouge chauffé, sous pression, au-dessus de 600° , fond en donnant le même liquide incolore. CHAPMAN (1), le premier, en employant des tubes capillaires scellés, réussit à fondre le phosphore rouge à une température voisine du point de solidification de l'iode de potassium (630°), sous la pression de sa propre vapeur.

Récemment, M. JOLIBOIS (2), à qui l'on doit une belle étude sur les variétés allotropiques du phosphore, a repris les expériences de CHAPMAN en opérant sur une plus grande quantité de substance. Cet auteur a montré que le phosphore liquide n'est en équilibre stable qu'au-dessus de 610° . Grâce à la surfusion, on peut obtenir le phosphore liquide, ou à l'état trempé, aux températures relativement basses; mais les divers agents capables de faire cesser les faux équilibres provoquent la transformation du phosphore surfondu en une variété plus stable, dans les conditions de température où l'on se place.

PHOSPHORE SOLIDE. — Le phosphore solide existe sous plusieurs formes allotropiques. Certaines variétés présentent entre elles des différences considérables dans leurs propriétés générales.

Phosphore amorphe. — Sous sa forme la plus ordinaire, le phosphore offre l'aspect d'un corps solide, incolore, transparent; il est mou, flexible, et présente parfois une couleur faiblement ambrée due à des traces de phosphore rouge. C'est une variété amorphe vitreuse obtenue, dans l'industrie, par refroidissement brusque des vapeurs de phosphore.

(1) CHAPMAN. *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, p. 102, 1894.

(2) P. JOLIBOIS. *Thèse. doctorat ès sciences*, Paris, 1910.

Phosphore cristallin. — Le phosphore vitreux est à l'état métastable; il peut donner naissance à trois variétés de phosphore cristallin: le phosphore blanc, le phosphore rouge; ce dernier, pouvant se transformer en une deuxième variété colorée cristalline: le phosphore pyromorphique.

1° *Phosphore blanc.* — Le phosphore blanc cristallin prend naissance par transformation lente, à l'abri de la lumière, du phosphore vitreux. La transformation se propage de l'extérieur à l'intérieur: c'est un phénomène analogue à la dévitrification des silicates. Le phosphore blanc cristallisé se sépare lentement de ses dissolutions dans le sulfure de carbone ou dans le trichlorure de phosphore; il peut être obtenu par sublimation lente.

C'est une variété monotrope, se transformant d'une façon irréversible en phosphore rouge sous l'influence des radiations lumineuses.

Les cristaux obtenus sont incolores, brillants, de densité 1,83. Ils appartiennent au système cubique. Ils fondent à $44^{\circ},3$ et entrent en ébullition à 287° , sous la pression ordinaire.

Le phosphore vitreux et le phosphore cristallin blanc, comme toutes les formes hors d'équilibre, possèdent une activité chimique extrêmement remarquable, en comparaison des propriétés chimiques plus atténuées des autres états allotropiques. Le phosphore blanc, amorphe ou cristallin, est très vénéneux; les variétés colorées ne sont pas toxiques.

2° *Phosphore rouge.* — Le changement de teinte que subit le phosphore blanc, sous l'influence de la lumière, se produit également dans la combustion incomplète du phosphore; et certains auteurs pensaient que le corps rouge qui prenait naissance était un oxyde inférieur du phosphore (GMELIN). BÉCKMANN observa ensuite que la variété rouge se produisait dans le vide barométrique. Plus tard, BERZÉLIUS conclut à une modification allotropique; mais ce fut SCHRÖETTER (1)

(1) SCHRÖETTER. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXIV, p. 406, 1848.

qui démontra l'identité chimique du phosphore blanc et du phosphore rouge, En chauffant du phosphore blanc, à l'abri de l'air, il observa que cette variété se transforme, vers 260°, en phosphore rouge. A toutes les températures supérieures à 260°, la transformation a lieu avec une rapidité plus grande, et cette vitesse augmente avec l'élévation de température.

La température de 260° n'est pas un point de transformation défini; et le passage du phosphore blanc en phosphore rouge peut s'observer à des températures bien plus basses, en présence d'un agent capable de faire cesser les faux équilibres. Le phosphore blanc, dissous dans le tribromure de phosphore (SCHENCK) [1], dans le sulfure de carbone (COLSON) [2], ou encore en présence de traces d'iode (BRODIE) [3], se transforme en variété rouge dès 160°. La transformation a lieu à la température ordinaire, sous l'influence de la lumière, des rayons ultra-violet, des rayons émis par le radium, de l'étincelle électrique.

Le phosphore blanc, variété instable à la température ordinaire, se transforme avec plus ou moins de facilité en une variété rouge, plus stable dans les mêmes conditions, mais qui, cependant, à la température ordinaire, n'est pas la forme la plus stable que l'on connaisse.

La connaissance des lois qui régissent la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge a donné lieu à un grand nombre de travaux. Les premières expériences précises sont dues à HITTORF (4) et à M. LEMOINE (5). Le phosphore blanc possède, à une même température, une tension de vapeur bien supérieure à celle du phosphore rouge. Il s'ensuit qu'en portant du phosphore blanc à une température constante, pendant un temps suffisant, la tension de vapeur prend une valeur représentant la tension de vapeur du phosphore blanc; puis, en maintenant le phosphore à la même température, la tension de vapeur diminue; elle prend

(1) SCHENCK. *D. Chem. Gesell.*, t. XXXV, p. 351, 1902.

(2) COLSON. *Ann. Ch. Phys.* (8), t. XIV, p. 554.

(3) BRODIE. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXXIX, p. 492, 1853.

(4) HITTORF. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. CXXVI, p. 193, 1865.

(5) LEMOINE. *Ann. Chim. Phys.* (4), t. XXIV, p. 185, 1871.

une valeur constante, notablement inférieure, qui est la tension de vapeur du phosphore rouge, et que M. LEMOINE a appelée la tension de transformation. Si l'expérience est faite en chauffant du phosphore rouge, on obtient directement la courbe des tensions de transformation.

Les deux courbes représentant la variation des deux tensions de vapeur, en fonction de la température, sont des courbes monovariantes, et l'équation de CLAPEYRON peut s'y appliquer. La vapeur formée est identique à celle émise par le phosphore blanc; par un refroidissement brusque, on provoque sa condensation sous forme de phosphore blanc trempé; la transformation est donc réversible.

Le phosphore blanc, en se transformant en phosphore rouge, dégage une quantité notable de chaleur. D'après les mesures de M. GIRAN (1), la transformation d'un atome ($P = 31$ gr.) dégage $3^{\text{Cal}},96$. Cet auteur a déterminé, indirectement, au moyen de la formule de CLAPEYRON, la quantité de chaleur libérée. La chaleur de vaporisation des deux variétés allotropiques peut être calculée en utilisant les courbes de tension de vapeur; la différence obtenue entre les deux résultats donne la valeur cherchée. En appliquant cette méthode, M. GIRAN a trouvé $3^{\text{Cal}},71$ (pour $P = 31$).

Le phosphore rouge, préparé industriellement par l'action de la chaleur sur le phosphore blanc, est une masse compacte, rougeâtre, qui renferme une petite quantité de phosphore blanc non transformé. On traite l'ensemble par une solution étendue de soude qui dissout le phosphore blanc, et laisse le phosphore rouge insoluble. On peut employer également du sulfure de carbone; le phosphore blanc, seul, est soluble dans ce dissolvant. Le phosphore rouge est d'ailleurs insoluble dans presque tous les dissolvants capables de dissoudre le phosphore blanc.

Le phosphore rouge fond à 610° (JOLIBOIS), en donnant un liquide incolore, identique à celui obtenu à $44^{\circ},3$, en partant de la variété blanche. La couleur, la chaleur spécifique,

(1) GIRAN, *Ann. Ch. Phys.* (7), t. XXX, p. 216, 1903.

déterminée par REGNAULT (1), la densité déterminée par TROOST et HAUTEFEUILLE (2), semblent varier suivant la température à laquelle il a été préparé. Ces anomalies avaient été remarquées par divers auteurs qui ont cherché à les interpréter de différentes manières.

M. P. JOLIBOIS (3) a montré que le phosphore rouge peut offrir une modification particulière. Les déterminations faites jusqu'à ce jour ont donc porté sur un mélange de deux variétés, ce qui explique les résultats variables.

Le phosphore rouge pur, est violet à l'état compact, jaune à l'état divisé; sa densité égale 2,18 à 0° (JOLIBOIS). Il présente les mêmes réactions chimiques que le phosphore blanc, mais avec une vitesse de réaction bien moindre; l'action de l'oxygène offre la différence la plus marquée; le phosphore rouge n'est pas phosphorescent, il n'est pas vénéneux.

Pendant longtemps, le phosphore rouge ordinaire a été considéré comme un corps amorphe; en réalité, il est microcristallin (JOLIBOIS). HITTORF (4), en le chauffant à haute température avec du plomb, en tube scellé. STOCK et GOMOLKA (5), en opérant avec du bismuth fondu, ont obtenu du phosphore rouge cristallisé; c'est le phosphore métallique d'HITTORF. La symétrie cristalline, difficile à déterminer, paraît être rhomboédrique (HITTORF) ou clinorhombique (STOCK et GOMOLKA, LINCK et MÖLLER) [6].

3° *Phosphore pyromorphique*. — M. JOLIBOIS, en reprenant les expériences de HITTORF, fut frappé par la différence de couleur que présentent les cristaux de phosphore rouge suivant la durée du refroidissement. L'étude approfondie de l'action de la chaleur sur le phosphore a conduit cet

(1) REGNAULT. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXXVIII, p. 129, 1853.

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. Ch. Phys.* (5), t. II, p. 145, 1874.

(3) JOLIBOIS. *Loc. cit.*

(4) HITTORF. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. CXXVI, p. 214, 1865.

(5) STOCK et GOMOLKA. *D. Chem. Gesell.*, t. XLII, p. 4510, 1909.

(6) LINCK et MÖLLER. *D. Chem. Gesell.*, t. XLI, p. 1404, 1908.

auteur à décrire une troisième variété allotropique de ce corps simple :

Si l'on chauffe au-delà de 400° , du phosphore rouge du commerce, fragmenté en gros grains, et soigneusement purifié, on constate que la couleur, violette avant l'action de la chaleur, est devenue rouge clair, et la densité du corps obtenu égale 2,37. La présence d'une faible quantité d'iode permet d'obtenir, dès 330° , le phosphore rouge clair de densité 2,37, que M. JOLIBOIS appelle *phosphore pyromorphique*. L'existence des deux variétés : phosphore rouge ordinaire de densité 2,18, et phosphore pyromorphique de densité 2,37, explique l'hétérogénéité du phosphore métallique obtenu par divers auteurs, et mentionnée par LINCK et MÖLLER.

M. JOLIBOIS a pu construire la courbe de tension de vapeur du phosphore liquide, du phosphore rouge ordinaire et du phosphore pyromorphique. Les trois courbes sont très distinctes ; et leur détermination caractérise nettement l'existence de deux variétés stables du phosphore cristallin.

Le phosphore pyromorphique est formé d'aiguilles cristallines très minces, rouge clair, visibles au microscope, trop petites pour être mesurées.

C'est la variété cristalline stable aux températures inférieures à 450° ; le phosphore rouge ordinaire étant la variété stable entre 450° et 610° son point de fusion.

Le phosphore rouge, obtenu industriellement en chauffant du phosphore blanc à 280° , est du phosphore rouge ordinaire de densité 2,18. Cette forme est à l'état instable à cette température ; en présence de l'iode, le phosphore pyromorphique prendrait naissance.

En résumé, on connaît actuellement :

Un *phosphore gazeux* stable à toutes les températures ;

Un *phosphore liquide* stable aux températures supérieures à 610° , mais pouvant présenter l'état *vitreux* à la température ordinaire ;

Trois phosphores cristallins :

a) Le *phosphore blanc* monotrope cristallisant dans le

système cubique, et ne pouvant exister qu'au-dessous de 44°,3;

b) Deux formes énantiotropes:

1° Le *phosphore rouge ordinaire*, cristallisant probablement dans le système rhomboédrique, stable entre 450° et 610°, point de fusion;

2° Le *phosphore pyromorphique*, dont on n'a pu déterminer la symétrie cristalline, stable entre 450° et les basses températures.

ARSENIC

ARSENIC EN VAPEUR. — Lorsqu'on chauffe l'arsenic, il se volatilise sans fondre, en donnant une vapeur jaune citron. La densité de cette vapeur est de 10,38 vers 600° et correspond à la molécule tétratomique As_4 . Elle décroît avec l'augmentation de température, et devient égale à 5,4 vers 1700° (H. BILTZ) [1]; elle correspond alors à la molécule bi-atomique As_2 .

ARSENIC SOLIDE. — D'après les recherches successives de nombreux auteurs, l'arsenic existe sous plusieurs formes bien distinctes. On connaît un arsenic gris, métallique, cristallin, stable aux températures élevées ainsi qu'aux basses températures; un arsenic jaune, cristallin, stable aux basses températures. Enfin, il semble exister une troisième variété de l'arsenic, décrite par ERDMANN et ses élèves, sous le nom d'arsenic brun.

Les deux variétés cristallines apparaissent à une température déterminée quand l'arsenic prend lentement naissance; si, dans les mêmes conditions de température, l'arsenic est mis brusquement en liberté, ce sont des formes amorphes correspondantes que l'on obtient.

Arsenic gris, métallique, cristallin. — C'est la modification stable aux températures supérieures à 360°; elle prend naissance quand on sublime lentement l'arsenic dans un courant gazeux (BERZÉLIUS) [2]. L'arsenic gris cristallise en rhomboèdres aigus, d'un gris d'acier à éclat métallique,

(1) H. BILTZ. *Zeit. Phys. Chem.*, t. XIX, p. 385, 1896.

(2) BERZÉLIUS. *Ann. Chem. Pharm. Liebig.*, t. XLIX, p. 253, 1844.

isomorphes avec les formes que donnent le tellure et l'antimoine (MITSCHERLICH) [1].

Sa densité, déterminée par plusieurs auteurs, est égale à 5,72 à 14° d'après BETTENDORFF (2). Sa chaleur spécifique moyenne est de 0,0814 (REGNAULT) [3].

BERZÉLIUS, qui distingua pour la première fois cette variété, la désignait par le symbole $As\alpha$. Toutes les autres modifications allotropiques de l'arsenic se transforment en cet état quand on les chauffe au-dessus de 360°.

Arsenic gris amorphe. — Cette variété ($As\zeta$ de BERZÉLIUS) [4] prend naissance, en même temps que la précédente, dans la sublimation de l'arsenic; elle semble constituer les anneaux miroitants d'arsenic que l'on obtient dans l'appareil de MARSH. C'est une masse vitreuse, qui se forme toujours quand on refroidit la vapeur d'arsenic à 210°, 220° (BETTENDORFF). Sa densité varie de 4,74 à 4,71; elle se transforme en arsenic gris cristallin à 360°, et sa densité devient 5,72 (BETTENDORFF).

BETTENDORFF observa également, dans la sublimation de l'arsenic, l'apparition de deux autres formes. Il désigna l'une d'elles par le symbole $As\gamma$ et la compara à la fleur de soufre. Cette modification, de densité 4,71, est d'une couleur brun jaunâtre devenant rapidement grise. En élevant la température, elle se transforme, à 360°, en arsenic gris cristallin.

Quant à la deuxième forme entrevue seulement par BETTENDORFF, elle constitue une variété d'arsenic jaune bien définie, stable aux basses températures.

M. ENGEL (5), reprenant en 1883 l'étude des modifications allotropiques de l'arsenic, a montré que la variété $As\gamma$ de BETTENDORFF était identique à la variété $As\beta$.

(1) MITSCHERLICH. *Ann. Chem. Phys.* (2), t. XXIV, p. 270, 1823.

(2) BETTENDORFF. *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. CXLIV, p. 110, 1867.

(3) REGNAULT. *Ann. Ch. Phys.* (2), t. LXXIII, p. 39, 1840.

(4) BERZÉLIUS. *Loc. cit.*

(5) ENGEL. *C. R.*, t. XCVI, p. 497, 1883.

Les recherches de ce savant, étendues aux différentes sortes d'arsenic qui prennent naissance dans diverses réactions chimiques, lui firent admettre l'existence certaine de deux modifications distinctes : l'arsenic cristallisé de densité 5,7, et l'arsenic amorphe de densité 4,6 à 4,7.

Quelques années plus tard, GEUTHER (1) a signalé une nouvelle variété d'arsenic qu'il obtint en décomposant par l'eau un mélange de trichlorure de phosphore et de trichlorure d'arsenic. L'arsenic de GEUTHER aurait pour densité 3,7. D'après ENGEL (2), cette nouvelle forme n'est pas un corps pur, et doit sa faible densité à la présence d'une quantité appréciable d'impuretés.

L'arsenic gris se forme donc aux températures élevées, il peut se présenter soit à l'état cristallin, de densité égale à 5,73, ou à l'état amorphe, de densité égale à 4,7. Au-dessus de 360°, seul, l'arsenic gris rhomboédrique existe à l'état stable.

Arsenic jaune. — En 1899, LINCK (3), au cours de nouvelles recherches sur les états allotropiques de l'arsenic, est parvenu à isoler l'arsenic jaune entrevu par BETTENDORFF, et dont l'existence était mise en doute.

L'arsenic jaune peut exister à l'état compact, cristallin; et à l'état pulvérulent, amorphe; ces formes ne sont stables qu'aux basses températures. On a obtenu tout d'abord l'arsenic jaune amorphe.

Arsenic jaune amorphe. — LINCK l'a préparé en faisant distiller vivement de l'arsenic ordinaire dans un courant d'anhydride carbonique pur. Une partie du tube où l'on opère la distillation est refroidie à une température inférieure à 0°, et maintenue dans l'obscurité. Les vapeurs incolores de l'arsenic se condensent dans la partie froide

(1) GEUTHER. *Ann. Chem. Ph. Liebig*, t. CCXL, p. 208, 1887.

(2) ENGEL. *B. Soc. Chim.* (2), t. L, p. 194, 1888.

(3) A. LINCK. *D. Chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 888, 1899; — t. XXXIII, p. 2284, 1900.

du tube, en une poudre jaune; aux environs de la partie chauffée, on observe la présence d'arsenic miroitant; et, finalement, de l'arsenic métallique se dépose dans les régions plus chaudes.

La poudre jaune, condensée dans les parties refroidies, est semblable à la fleur de soufre; elle devient très rapidement rougeâtre à la lumière; elle est très soluble dans le sulfure de carbone. On obtient l'arsenic jaune cristallin par évaporation des solutions sulfo-carboniques.

Arsenic jaune cristallin. — Cette variété a été obtenue pour la première fois par LINCK; depuis, un certain nombre d'auteurs ont étudié cette modification de l'arsenic.

Les solutions d'arsenic jaune amorphe laissent déposer par évaporation spontanée des dodécaèdres rhomboïdaux, séparent (ERDMANN et UNRUCH) [2].

On peut préparer directement la solution d'arsenic jaune dans le sulfure de carbone, en distillant l'arsenic au-dessus de 360° et en condensant, dans le sulfure de carbone, maintenu au-dessous de 0° , les vapeurs entraînées par un courant d'anhydride carbonique refroidi à -20° .

La solution est concentrée à $+20^{\circ}$ et par refroidissement à -70° , les cristaux jaune dérivant du système cubique se séparent (ERDMANN et UNRUCH) [2].

A. STOCK et W. LIÉBERT (3) ont donné deux autres méthodes permettant d'obtenir cette variété d'arsenic.

On peut chauffer l'arsenic à 450° et condenser la vapeur à la température de l'air liquide (-195° environ).

Une deuxième méthode (4) consiste à faire jaillir l'arc entre une cathode de charbon de cornue et une anode d'arsenic, au milieu du sulfure de carbone refroidi au-dessous de 0° . Il se forme, dans l'opération, de l'arsenic amorphe ordinaire qui reste en suspension dans le liquide et de l'ar-

(1) A. LINCK. *Loc. cit.*

(2) ERDMANN et UNRUCH. *Zeit. An. Chem.*, t. XXXII, p. 437, 1902.

(3) A. STOCK et W. LIEBERT. *D. Chem. Gesell.*, t. XIII, p. 4572, 1904.

(4) A. STOCK et W. LIEBERT, *D. Chem. Gesell.*, t. XXXVIII, p. 966, 1905.

senic jaune qui se dissout dans le sulfure de carbone; 50 à 70 0/0 de l'arsenic employé, sont ainsi transformés en arsenic jaune, soluble. On filtre, on concentre la solution en distillant une partie du solvant, et, par refroidissement à -80° , les cristaux d'arsenic jaune se déposent.

D'après LINCK, ces cristaux possèdent une forte odeur d'ail; la chaleur, la lumière les transforment en arsenic miroitant.

D'après les recherches d'ERDMANN et UNRUCH (1), cette variété cristalline d'arsenic ne se conserve qu'à l'abri de la lumière, et à une température inférieure à -65° ; son poids moléculaire correspond à As^4 . ERDMANN et RIPPERT (2) ont trouvé pour l'arsenic jaune cristallin une densité égale à 2,63 -75° et à 2,0226 à $+18^{\circ}$. L'arsenic jaune cristallin réduit les solutions de sels d'argent et de mercure en précipitant le métal. La chaleur, la lumière, les rayons ultraviolets provoquent une transformation rapide en arsenic métallique; les rayons émis par le radium sont sans action (ERDMANN et RIPPERT).

ARSENIC BRUN. — LINCK avait signalé la transformation de l'arsenic jaune en arsenic gris amorphe, sous l'influence des radiations. D'après ERDMANN, la modification qui se produit serait une variété distincte d'arsenic: l'arsenic brun.

Cette nouvelle forme a été obtenue par ERDMANN et RIPPERT en faisant agir l'oxygène, le tribromure d'arsenic, ou le bromure d'éthylène, sur une solution sulfo-carbonique d'arsenic jaune. On l'obtient encore par l'action de la lumière sur cette solution, ou même spontanément par un long abandon à l'obscurité. C'est une poudre amorphe, ne conduisant pas l'électricité. Sa densité, égale à 3,7, se confond avec celle de la variété obtenue par GEUTHER. L'arsenic brun est une sorte d'arsenic encore peu connue.

(1) ERDMANN et UNRUCH. *Zeit. An. Chem.*, t. XXXII, p. 437, 1902.

(2) ERDMANN et RIPPERT. *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. CCCLXI, p. 1, 1908.

En comparant les états allotropiques de l'arsenic avec les modifications présentées par le phosphore, certains rapprochements s'imposent.

L'arsenic gris, rhomboédrique, correspond au phosphore rouge, rhomboédrique, par les conditions de stabilité, les caractères cristallographiques et par sa densité élevée.

L'arsenic jaune, cubique, se rapproche du phosphore blanc, cubique; et l'arsenic, jaune, amorphe, du phosphore blanc, pulvérulent.

Enfin l'arsenic brun, simplement entrevu à l'heure actuelle, correspondrait au phosphore pyromorphique, quoi qu'il soit prématuré de faire une telle comparaison, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces deux modifications de l'arsenic et du phosphore (1).

(1) Voir V. KOHLSCHUTTER, E. FRANK et C. EHLERS. *Ann. Chem.*, t. CCCC, p. 268-301; 10, 1913. (*Arsenic gris et Arsenic brun.*)

ANTIMOINE

ANTIMOINE EN VAPEUR. — L'antimoine chauffé au-dessus de 1500° se vaporise en donnant une vapeur dont la densité égale 10,743 à 1572°, et 9,78 à 1640°. La densité de vapeur de l'antimoine diminue donc quand on élève la température et, vers 1700°, l'excès n'est plus que d'un 1/6 environ par rapport à 8,29 correspondant à Sb^2 (V. MEYER et BILTZ) [1].

ANTIMOINE SOLIDE. — Ainsi que les autres métalloïdes solides de la même famille, l'antimoine existe sous plusieurs formes allotropiques, mais certaines de ces variétés n'ont été qu'entrevenues et sont encore actuellement mal connues.

Il existe un antimoine métallique cristallin, et un antimoine noir amorphe. Une modification jaune a été observée par STOCK et LIEBERT.

Enfin, sous le nom d'antimoine explosif, de nombreux auteurs ont étudié un antimoine amorphe, prenant naissance dans certaines conditions expérimentales, et qui est, en réalité, de l'antimoine contenant une faible proportion de substances étrangères.

Il en est de même de la variété décrite par HÉRARD en 1888.

Antimoine métallique, cristallin. — L'antimoine ordinaire obtenu par sublimation lente, ou par fusion et refroidissement progressif, est formé de cristaux rhomboédriques d'un blanc bleuâtre.

Sa densité a été déterminée par de nombreux auteurs. Les résultats donnés sont très divergents. BERGMANN (2) a ob-

(1) V. MEYER et BILTZ. *D. Chem. Gesell.*, p. 725, 1889.

(2) BERGMANN. *Traité de chimie*, t. III, p. 164, 1780.

tenu la valeur la plus élevée, 6,86. SPRING (1) a donné 6,73 à 15°. C'est là un fait général, car les constantes physiques de l'antimoine sont assez mal connues. Sa chaleur spécifique égale 0,0507 (REGNAULT) [2]. L'antimoine métallique cristallin est l'état stable aux températures élevées; il garde sa stabilité aux basses températures.

Antimoine noir, amorphe. — L'antimoine précipité de ses solutions par l'action des réducteurs est une poudre noire, amorphe.

Cette variété paraît former les anneaux miroitants d'antimoine obtenus dans un appareil de MARSH. Elle semble constituer aussi la modification observée par STOCK et LIEBERT (3), obtenue en oxydant par l'air l'hydrogène antimoine liquide, maintenu à -40° , ou en refroidissant rapidement, à basse température, la vapeur d'antimoine ordinaire. L'antimoine noir, amorphe, se forme aussi aux dépens de l'antimoine jaune quand cette dernière variété est portée à une température supérieure à -90° , ou encore en l'exposant à la lumière à ces basses températures.

L'antimoine noir, amorphe, obtenu par STOCK et LIEBERT, possède une densité égale à 5,3. Il est plus fusible que l'antimoine cristallin; il s'oxyde rapidement à l'air même froid, il est bien souvent *pyrophorique*.

Il se transforme à l'état gris, métallique, avec dégagement de chaleur; cette transformation est progressive à 100° , elle est brusque si l'antimoine amorphe est porté à 400° .

MM. MASSOL et GUILLOT (4) ont mesuré quelques constantes thermiques de l'antimoine cristallin, et de l'antimoine amorphe obtenu par l'action de réducteurs. La chaleur spécifique moyenne de l'antimoine cristallin égale 0,051, tandis que celle de l'antimoine amorphe atteint en moyenne 0,073, dans les mêmes conditions. La chaleur de dissolution dans l'eau régale varie de $51^{\text{Cal.}}$,5 à $53^{\text{Cal.}}$,5 pour 1 atome

(1) SPRING. *D. Chem. Gesell.*, t. XVI, p. 2724, 1883.

(2) REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXXIII, p. 42, 1840.

(3) STOCK et LIEBERT. *D. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, p. 3837, 1905.

(4) MASSOL et GUILLOT. *B. Soc. Chim.* (3), t. XXXV, p. 21, 1906.

Sb = 120), dans le cas de l'antimoine cristallisé; et de 48^{Cal},96 pour la variété amorphe (1) Les chaleurs de combustion dans le chlore de ces deux modifications offrent une légère différence: l'antimoine cristallisé dégage 105^{Cal},7, l'antimoine amorphe 108^{Cal},1 (2). Ces nombres s'écartent peu de 104^{Cal},87 donné par THOMSEN (3) pour la variété cristalline de l'antimoine.

Antimoine jaune. — Cette variété a été entrevue par A. STOCK et O. GUTTMANN qui l'ont obtenue en décomposant par un courant d'air ou d'oxygène l'hydrogène antimonié liquide, à -90° . Il se dépose un corps jaune, pulvérulent, instable, soluble à cette température dans le sulfure de carbone.

STOCK et LIEBERT (3) ont préparé cette variété jaune en décomposant l'hydrogène antimonié refroidi à -90° par l'oxygène pur ou très faiblement ozonisé (moins de 2 0/0). Le chlore réagit sur l'hydrogène antimonié, mélangé à l'air liquide, en donnant de petites quantités d'antimoine jaune. Dès que l'antimoine jaune s'échauffe au-dessus de -90° , il devient noir, même dans l'obscurité.

Cette variété, très instable, n'est pas connue à l'état cristallin.

AUTRES ÉTATS ALLOTROPIQUES DE L'ANTIMOINE. — a) *Antimoine explosif.* — GORE (4) a observé le premier que dans l'électrolyse d'une solution acide de trichlorure d'antimoine il se dépose à la cathode un antimoine d'aspect granuleux, faisant explosion au contact d'un corps solide, avec un grand dégagement de chaleur.

De nombreux auteurs ont étudié les conditions d'existence de l'antimoine, et sa décomposition explosive. D'après les

(1) MASSOL et GUILLOT. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXV, p. 476, 1906.

(2) MASSOL et GUILLOT. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. I, p. 437, 1907.

(3) THOMSEN. *Therm. Unters.*, t. II, p. 330.

(4) STOCK et LIEBERT. *Loc. cit.*

(5) GORE. *J. Pharm. Chem.* (3), t. XXVII, p. 283, 1855.

dernières recherches de E. COHEN et STRENGERS (1), l'antimoine explosif est une solution solide d'halogénure d'antimoine dans une modification instable d'antimoine que les auteurs appellent $Sb\alpha$. Après explosion, le produit obtenu est une solution solide des halogénures dans l'antimoine ordinaire.

b) Une autre variété d'antimoine a été décrite par HÉRARD (2). En chauffant de l'antimoine au rouge sombre, dans un courant d'azote, cet auteur a obtenu une poudre grise, contenant 98,7 0/0 d'antimoine.

HÉRARD pensait obtenir une variété particulière d'antimoine ayant pris naissance dans la composition d'un azoture, très instable, précédemment formé.

E. COHEN et OLIE (3) ont repris cette étude, et ont trouvé qu'en employant de l'antimoine pur, et de l'azote pur exempt notamment d'oxyde d'azote, on n'observe pas la formation de l'antimoine pulvérulent décrit par HÉRARD. Cette poudre paraît être constituée par de l'antimoine ordinaire contenant une petite quantité d'oxyde d'antimoine.

(1) E. COHEN et STRENGERS. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LII, p. 129, 1905.

(2) HÉRARD. *C. R.*, t. CVII, p. 420, 1888.

(3) E. COHEN et OLIE. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXI, p. 588, 1908.

CARBONE

Le carbone existe sous trois états allotropiques distincts. Deux variétés sont cristallines : le diamant et le graphite ; la troisième variété est amorphe, et constitue les diverses sortes de carbone provenant de la décomposition pyrogénée des matières organiques.

Le diamant, le graphite et le carbone amorphe présentent de telles différences dans leurs propriétés physiques qu'on pourrait douter qu'ils constituent un même corps simple. Le caractère essentiel, commun à toutes les variétés de carbone pur, est de brûler dans l'oxygène en fournissant pour 12 grammes de matière brûlée, 44 grammes d'anhydride carbonique.

Carbone cristallin. — Diamant. — Le diamant se rencontre en petite quantité, dans certains terrains sédimentaires. Lorsqu'il est très pur il est parfaitement incolore, transparent et cristallin. Cependant certains diamants sont légèrement colorés en jaune, en rose ou en bleu ; il existe aussi des diamants noirs, plus ou moins opaques, pouvant atteindre une grosseur remarquable, ce sont : les *borts* et les *carbonados*. Le diamant possède un indice de réfraction considérable $n_0 = 2,42$ (FIZEAU) [1], et c'est grâce à cette propriété que les diamants taillés doivent leur éclat remarquable à la lumière.

Le diamant, ainsi que toutes les variétés de carbone, est absolument transparent aux rayons X (COURIOT) [2]. Sous l'influence des rayons X, des rayons cathodiques, des radiations émises par le radium, il prend plus ou moins vite une

(1) FIZEAU. *C. R.*, t. LX, p. 1161, 1865.

(2) COURIOT. In H. LE CHATELIER. *Leçons sur le carbone*, p. 39.

coloration foncée qui s'accroît si l'on prolonge l'action. La teinte obtenue paraît être stable; elle disparaît cependant sous l'action d'une température de 300° à 400° (SACERDOTE) [1]. Le diamant est phosphorescent (BECQUEREL) [2].

La densité du diamant varie de 3,50 à 3,55.

C'est le plus dur de tous les corps, il raye tout les autres et n'est rayé par aucune substance naturelle; cependant MOISSAN a pu obtenir deux corps capables de rayer le diamant ce sont: le carbure de bore, et le siliciure de bore.

Le diamant se rencontre cristallisé sous des formes se rattachant au système cubique. Mais beaucoup de diamants agissent sur la lumière polarisée, ce qui montre que la symétrie cristalline du diamant est plus simple que celle du cube, quoique ce corps présente les formes extérieures du système régulier (3). Il possède un plan de clivage facile, suivant les faces de l'octaèdre; cette propriété est mise à profit pour tailler le diamant. Les bords et les carbonados ne présentent pas de plan de clivage.

Le diamant possède un très faible coefficient de dilatation qui devient de plus en plus faible quand la température s'abaisse, et paraît s'annuler vers —40° (FIZEAU) [4]. Sa compressibilité est beaucoup plus faible que celle des autres variétés du carbone (5).

La chaleur spécifique du diamant est inférieure à celle des autres variétés du carbone prises dans les mêmes conditions de température. D'après REGNAULT (6), elle a une valeur moyenne de 0,15 entre 15° et 100°. Le carbone ne suivant pas la loi de DULONG et PETIT, de nombreux auteurs, entre autres WEBER (7), ont étudié la chaleur spécifique des

(1) SACERDOTE. *C. R.*, t. CXLIX, p. 993, 1909.

(2) BECQUEREL. *Ann. Ph. Ch.* (3), t. LV, p. 5, 1859.

(3) HIRSCHWALD. *Zeit. Kryst.*, t. I, p. 212, 1877; — Voir MOISSAN, *Traité de Chimie*, t. II, p. 210.

(4) FIZEAU. *Loc. cit.*

(5) W. RICHARDS, STULL et BRINK. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXI, p. 100, 1907.

(6) REGNAULT. *C. R.*, t. X, p. 662, 1840.

(7) WEBER. *Ann. Ch. Phys.* (5), t. VII, p. 138, 1876.

divers états allotropiques du carbone; nous reviendrons par la suite sur ce point.

Le diamant conduit mal l'électricité; pratiquement il est isolant. Sa conductibilité, à différentes températures, a été étudiée récemment par DALTER (1911) [1]. D'après cet auteur, la résistance diminue progressivement jusque vers 1240°, puis elle croît jusqu'à 1260° pour diminuer ensuite.

Le diamant conduit mal la chaleur.

Lorsqu'on le chauffe fortement en présence de l'oxygène de l'air, il brûle en donnant de l'anhydride carbonique (LAVOISIER) [1772]; il reste toujours une trace d'impureté, dont la proportion varie de 1/500^e à 1/2000^e (ERDMANN et MARCHAND) [2]. Porté à l'abri de l'air aux températures élevées de l'arc électrique, le diamant se transforme en graphite, variété la plus stable à haute température (MOISSAN) [3].

Depuis les expériences de LAVOISIER et de DAVY, démontrant que le diamant est une variété de carbone, de nombreux chimistes ont tenté de reproduire artificiellement le diamant à l'aide de procédés les plus variés. Les essais les plus probants sont dus à MOISSAN (3). Il a réalisé cette reproduction en se basant sur la solubilité du carbone dans la fonte fondue, et sur la forte pression développée dans la solidification de la fonte: celle-ci augmentant de volume quand elle passe à l'état solide. La fonte saturée de carbone, à la température du four électrique, est refroidie brusquement par immersion dans un bain de plomb fondu. Il se forme une pellicule extérieure s'opposant à l'extension du noyau resté liquide. La solidification de ce dernier développe une pression très forte qui provoque la production du diamant. La masse métallique obtenue est traitée successivement par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique. Le résidu est constitué par diverses sortes de carbone qu'on traite par un oxydant énergique formé par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azo-

(1) DALTER. *Mon. f. chem.*, t. XXXII, p. 275, 1911.

(2) ERDMANN et MARCHAND. *J. prakt. chem.*, t. XXIII, p. 159, 1841.

(3) MOISSAN. *Le Carbone, Traité de Chimie*, t. II, p. 201.

tique. La partie inattaquée dans ce traitement est un corps cristallin, souvent transparent, de très faible dimension, et présentant les propriétés générales du diamant, notamment la densité et la dureté.

Graphite. — Le graphite naturel se rencontre dans les terrains granitiques, en filons plus ou moins profonds. Cette variété de carbone est opaque, d'un gris-noir à éclat semi-métallique, ayant un pouvoir réfléchissant assez élevé.

Le graphite se rencontre rarement à l'état cristallin. Dans ce cas les cristaux sont des tables d'apparence hexagonale (1); d'après NORDENSKJOLD (2), les cristaux seraient clinorhombiques. Le graphite possède un pan de clivage facile, et donne, par broyage, des lamelles très minces d'une certaine plasticité.

Cette variété de carbone est très tendre et laisse une trace sur le papier, d'où son nom. Sa densité varie, suivant la pureté des échantillons, de 2,09 à 2,23; mais après purification toutes les variétés de graphite ont exactement la même densité, 2,55 à 15° (H. LE CHATELIER et WOLOGDINE) [3].

Son coefficient de dilatation est environ dix fois plus considérable que celui du diamant, mais cette valeur est difficile à déterminer à cause de la porosité du graphite.

La chaleur spécifique de ce carbone est supérieure à celle du diamant, à la même température.

Le graphite est de toutes les variétés de carbone, celle qui conduit le mieux la chaleur et l'électricité. C'est la forme la plus stable aux températures élevées; et les différentes espèces de carbone fortement chauffées à la température de l'arc électrique se transforment en graphite (MOISSAN). Cette transformation n'est pas réversible.

Le graphite maintenu aux températures les plus élevées de l'arc voltaïque ne fond pas, mais si l'on ne connaît pas

(1) KERMGOFF. *Sitz. Akad. Wien.*, t. XIII, p. 69, 1854.

(2) NORDENSKJOLD. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. XCVI, p. 110, 1855.

(3) A. LE CHATELIER et L. WOLOGDINE. *C. R.*, t. XLVI, p. 49, 1908.

exactement le point de fusion du carbone, il paraît cependant voisin de 3500° , température à laquelle atteint le pôle positif de l'arc voltaïque jaillissant entre deux électrodes de carbone. Cette température reste constante, quelle que soit l'intensité du courant, et le pôle positif devient légèrement pâteux. Pour d'autres savants, notamment pour MOISSAN, 3500° est la température de volatilisation du carbone sous la pression atmosphérique; cet élément passerait ainsi directement de l'état solide à l'état gazeux, sans prendre l'état liquide, à une température voisine de son point de fusion.

Le graphite peut être obtenu artificiellement par différents procédés. Nous avons déjà dit que la température élevée du four électrique transforme les diverses sortes de carbone en graphite. Le carbone dissous dans les métaux, les carbures, les sulfures métalliques en fusion, se sépare toujours par refroidissement sous forme de graphite. La décomposition pyrogénée de certaines substances carbonées, notamment du sulfure de carbone, donne un mélange de carbone amorphe et de graphite. Enfin, en décomposant à haute température les carbures formés à partir d'un autre élément plus volatil que le carbone, on obtient comme résidu un graphite très pur. Ce procédé a été rendu industriel par M. ACHESON (1).

Les graphites naturels renferment une proportion assez variable d'impuretés, et peuvent donner de 5 à 30 0/0 de cendres. Les graphites artificiels peuvent être obtenus beaucoup plus purs; ils tendent à se substituer de plus en plus au graphite naturel.

Les oxydants énergiques donnent avec le graphite de curieuses réactions.

Un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique transforme le graphite en un corps pulvérulent, jaune clair, contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, qui a reçu le nom d'oxyde graphitique (BRODIE) [2].

(1) ACHESON. *Zeit. Elektr.*, t. VI, p. 226, 1900.

(2) BRODIE. *Ann. Ch. Phy.* (3), t. XLIX, p. 466, 1860.

Nous reviendrons par la suite, sur l'action, très importante, du mélange chloro-azotique de BRODIE, sur les diverses variétés de carbone.

L'action de l'acide azotique seul, est remarquable (LUZI) [1]. L'acide azotique, même concentré, n'attaque pas le graphite; mais certains échantillons naturels ou artificiels, traités par cet acide, acquièrent la propriété de foisonner quand on les chauffe vers 165°-170° (MOISSAN). D'où la distinction que l'on fait parfois entre les graphites foisonnants et les graphites non foisonnants.

D'après MOISSAN, le foisonnement est dû au dégagement de très faibles quantités d'anhydride carbonique, provenant de l'attaque de traces de carbone amorphe interposées entre les lamelles de graphite.

Les graphites foisonnants ou non possèdent, d'ailleurs, les mêmes propriétés générales.

Carbone amorphe. — Le carbone amorphe provient en général de la décomposition pyrogénée des matières organiques. Nous distinguerons les *charbons amorphes naturels*, et le *carbone amorphe proprement dit*.

Charbons amorphes naturels. — Dans la nature, on rencontre un certain nombre d'espèces de charbons amorphes contenant une proportion plus ou moins élevée de carbone pur. Ces charbons fossiles, employés comme combustibles par l'industrie, sont des sédiments végétaux ayant subi une altération plus ou moins profonde à l'abri de l'air. Ils peuvent constituer une source très importante de carbone amorphe pur. Nous citerons parmi les charbons fossiles :

L'anhracite. — Ce charbon peut contenir jusqu'à 94 0/0 de carbone pur. Sa densité varie de 1,30 à 1,75. Il est très compact et semble provenir de la transformation de la houille sous l'influence du géothermisme.

La houille. — Sa teneur en carbone varie de 78 à 90 0/0. Sa densité est comprise entre 1,25 et 1,35. La houille est une

(1) LUZI. *D. Chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 4085, 1891.

alluvion végétale amenée dans les eaux d'un lac ou d'un estuaire marin par les pluies torrentielles qui durent régner pendant les époques géologiques les plus reculées. Les débris végétaux, transformés à l'abri de l'air, ont constitué des roches compactes offrant parfois quelques vestiges fossiles.

Le lignite, de formation plus récente, renferme de 55 à 75 0/0 de carbone. Sa densité est voisine de 1,20.

Carbone amorphe proprement dit. — Il existe de nombreuses sortes de carbone amorphe, différant surtout par leur teneur en cendres, en gaz oclus, en produits hydrocarbonés résultant de leur transformation incomplète. On obtient le carbone amorphe, pur, en chauffant les diverses variétés dans un courant de chlore, à la température du rouge blanc.

Les principales espèces de carbone amorphe sont : le coke de houille, le coke de pétrole, le charbon de cornue, le charbon de bois, les charbons agglomérés, le noir animal, le noir de fumée, le noir d'acétylène, le charbon de sucre.

Coke. — Le coke est obtenu dans la distillation de la houille en vases clos. Il renferme 90 0/0 de carbone.

Coke de pétrole. — Cette variété est le résidu de la calcination du goudron de pétrole. Elle est formée de carbone presque pur et tend à remplacer, à l'heure actuelle, le charbon de sucre dans les laboratoires.

Charbon de cornues. — Il prend naissance dans la décomposition pyrogénée des composés volatils hydrocarbonés qui forment le gaz d'éclairage. Il est assez pur, compact, dur, de densité égale à 2. Ce charbon conduit bien l'électricité.

Charbon de bois. — Cette variété provient de la carbonisation du bois en vases clos, ou de sa combustion incomplète (charbon de meule). Le charbon de bois est léger, poreux, de densité 1,7 lorsqu'il est réduit en poudre. Il donne de 1 à 3 0/0 de cendres. Il conduit mal la chaleur et l'électricité,

et possède la propriété remarquable d'absorber des quantités parfois considérables de gaz.

Charbons agglomérés. — Les diverses sortes de carbone amorphe donnent des poussières que l'on agglomère afin de les utiliser, à l'aide du *brai*, résidu semi-fluide de la distillation du goudron de houille. Les agglomérés de coke de pétrole sont très utilisés dans les laboratoires et dans l'industrie.

Noir animal. — On désigne ainsi le produit de calcination des os en vases clos. Ce charbon ne renferme guère que 10 0/0 de carbone pur; il contient 84 0/0 de phosphate de calcium, 6 à 8 0/0 de carbonate de calcium et des traces de cyanure.

Le noir animal possède la propriété de décolorer les liquides. Cette propriété, très accentuée dans le cas de cette variété de carbone, semble due aux traces de composés cyanogénés qu'elle renferme.

Pour quelques usages particuliers, on emploie un noir décolorant, débarrassé des matières minérales par des lavages répétés à l'acide chlorhydrique, et ensuite à l'eau distillée. Ces lavages affaiblissent légèrement les propriétés décolorantes du noir.

Noir de fumée. — Ce noir provient de la combustion incomplète des substances très riches en carbone, telles que les résines, les huiles. C'est une poudre d'une extrême finesse renfermant 93 0 0 de carbone, 6 0 0 d'oxygène, 1 0 0 d'hydrogène, et des traces de matières minérales.

Noir d'acétylène. — On l'obtient en décomposant l'acétylène par la chaleur. C'est un noir impalpable formé de carbone très pur.

Charbon de sucre. — On le prépare en portant au rouge, dans un creuset, du sucre candi. C'est un charbon brillant, fragile, contenant une très faible proportion d'hydrogène dont on le débarrasse par un courant de chlore, à la tempé-

rature du rouge vif. Après purification, le charbon de sucre est un carbone sensiblement pur.

Le carbone amorphe pur est noir, opaque, d'aspect différent, suivant les corps carbonés dont il provient.

Il ne présente aucune structure cristalline définie. Ce carbone est parfaitement transparent aux rayons X.

Sa dureté varie suivant les espèces; le charbon de sucre est plus dur que le charbon de bois.

Sa densité est très variable suivant la porosité des échantillons considérés. Après purification, la densité est voisine de 1,8; mais bien souvent le carbone amorphe est mélangé de graphite, et la densité de ces espèces est supérieure à cette valeur (H. LE CHATELIER et WOLOGDINE). Son coefficient de dilatation est difficile à déterminer à cause de la porosité des diverses sortes; il paraît être du même ordre que celui du graphite, et dix fois plus élevé que celui du diamant.

La conductibilité électrique varie dans des proportions très grandes, suivant le mode d'obtention du carbone amorphe; ce sont les espèces obtenues aux températures élevées qui sont les meilleures conductrices, mais les valeurs restent toujours inférieures à celles de la conductibilité du graphite.

Le graphite possède, mais à un degré moindre, le pouvoir décolorant que présentent certains carbones amorphes.

En somme, les trois états allotropiques du carbone présentent des divergences extraordinaires dans leurs propriétés physiques, et l'on pourrait accumuler à loisir les propriétés différentielles étudiées. Nous insisterons particulièrement sur la comparaison des densités et des chaleurs spécifiques; elles ont donné lieu à de très nombreux travaux et à des interprétations théoriques intéressant l'allotropie.

DENSITÉ. — Les trois modifications allotropiques du carbone présentent des densités fort différentes, et de très nombreuses déterminations ont été faites sur cette constante physique.

D'après les diverses observations faites sur la densité

du *diamant*, celle-ci varierait entre 3 et 3,5 (1). Cet écart est considérable pour un même état allotropique, et semble déceler diverses variétés de diamant. En réalité, quand on s'adresse aux diamants nettement cristallins et transparents, la densité prend une valeur plus constante. SCHROTTER (2), qui a fait de nombreuses mesures, a montré que la densité du diamant doit être représentée par une valeur unique; sa variation avec la température est donnée par la formule suivante:

$$D = 3,51432 + 0,00065 t^{\circ}$$

La densité des *graphites* naturels ou artificiels se prête à des considérations du même ordre, et peut varier de 1,8 à 2,6, suivant les échantillons étudiés. Mais en 1908, MM. H. LE CHATELIER et WOLOGDINE (3) ont montré qu'en purifiant soigneusement les graphites d'origine très différente on obtient un graphite de densité constante, égale à 2,55 à 15°. Dans ces conditions, le graphite foisonnant présente, avant et après foisonnement, la même densité que le graphite ordinaire.

La densité des divers *carbones amorphes* offre des écarts encore plus considérables et peut varier de 1 à 2. D'après MM. H. LE CHATELIER et WOLOGDINE (1), ces différences sont dues à la présence d'inclusions gazeuses, et il paraît n'exister vraisemblablement qu'une variété unique de carbone amorphe, de densité voisine de 1,8. Certaines sortes de carbone, telles que le noir d'acétylène, le charbon des cornues contiennent des proportions plus ou moins élevées de graphite, et présentent une densité supérieure à 1,8.

Les écarts considérables constatés entre la densité des trois états allotropiques des carbones et les nombres si variables donnés pour la densité de chacun d'entre eux, avaient

(1) H. MOISSAN. *Les Diamants. Traité de Chimie*, t. II, p. 210.

(2) SCHRÖTTER. *Sitz. Akad. Wien.* (2), t. LXIII, p. 462, 1871.

(3) H. LE CHATELIER et WOLOGDINE. *C. R.*, t. CXLVI, p. 49, 1908.

(4) H. LE CHATELIER et WOLOGDINE. *C. R.*, t. CXLVIII, p. 1715, 1909.

conduit MOISSAN (1) à admettre l'existence de nombreuses variétés de diamants, de graphites et de carbones amorphes. Mais si l'on s'adresse à des variétés pures, nettement définies, la densité respective des trois modifications tend vers une valeur unique, caractéristique de la variété allotropique considérée. A la température de 15°, ces densités sont les suivantes :

Diamant	3.51
Graphite	2.55
Carbone amorphe	1.80

D'après les recherches de COHEN et OLIE (2), l'écart des densités du diamant et du graphite se maintient aux basses températures, voisines de -164° et rien ne permet de penser que ces densités convergent vers une même valeur limitée, quand on approche du 0° absolu.

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — La chaleur spécifique des diverses sortes de carbone a été l'objet de nombreuses déterminations, car cet élément se classe parmi ceux qui ne suivent pas la loi de DULONG et PETIT. Elle est en général très faible et varie très rapidement avec la température, aussi faut-il renoncer à déterminer la complexité moléculaire du carbone en appliquant la loi de DULONG et PETIT.

La chaleur spécifique du *diamant* est la plus faible des trois variétés; elle a été déterminée par différents auteurs, et les valeurs obtenues sont très concordantes. REGNAULT (3) a trouvé 0,1469 comme valeur moyenne entre 15° et 100° . Elle augmente rapidement avec la température, et cette augmentation est plus grande que pour toute autre substance. WEBER (4) a déterminé cette variation entre -50° et $+985^{\circ}$, en opérant comparativement avec le graphite. A température égale, la chaleur spécifique du diamant est cons-

(1) H. MOISSAN. *Le Carbone. Traité de Chimie*, t. II, p. 188.

(2) E. COHEN et J. OLIE. *Z. Phys. Chem.*, t. LXXI, p. 305, 1910.

(3) REGNAULT. *C. R.*, t. X, p. 662, 1840.

(4) WEBER. *Ann. Ch. Phys.* (5), t. VII, p. 138, 1876.

tamment plus faible que celle du graphite, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Température	Diamant	Graphite
—50°	0,063	0,114
+11°	0,113	0,164
985°	0,459	0,467

La chaleur spécifique du graphite croît donc aussi avec la température ; mais la loi d'accroissement n'est pas régulière, et l'on constate un point anguleux vers 250°, quand on trace la courbe représentant la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température. Ce point anguleux se retrouve avec d'autres propriétés physiques étudiées par MONCKMAN (1), telles que la résistance électrique et le coefficient de dilatation. Ces faits semblent déceler l'existence d'une variété particulière de graphite, stable au-dessus de 250°.

D'après VIOLLE (2), la chaleur spécifique du graphite croît régulièrement au-dessus de 1000° suivant l'expression

$$c = 0,355 + 0,00006 \, t^{\circ}$$

Selon RICHARD et JACKSON (3), cette valeur décroît constamment entre +22° et —188°.

La chaleur spécifique ne tend donc pas vers une valeur constante, ainsi qu'il a été dit ; et la loi de DULONG et PETIT ne peut être appliquée dans le cas du carbone. Citons cependant parmi les auteurs qui ont cherché à établir la condensation moléculaire des carbones en s'appuyant sur cette loi, les résultats donnés par VAN VAUBEL (4). D'après cet auteur, le diamant correspondrait à $C^{57.7}$, le graphite à C^{29} .

Mais, ainsi que le fait observer MOISSAN, on ne peut tirer

(1) MONCKMAN. In H. GAUTIER et G. CHARPY. *Leçons de chimie*, p. 428.

(2) V. VAUBEL. In MOISSAN. *Traité de Chimie*, t. II, p. 216.

(3) RICHARD et JACKSON. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXX, p. 414, 1910.

(4) VIOLLE. *C. R.*, t. CXX, p. 868, 1895.

une conclusion précise de pareilles considérations. Il faudrait admettre, avec certains auteurs, entre autres avec H. ERDMANN (1), que les atomes sont moins solidement liés entre eux dans le diamant, corps naturel le plus dur que l'on connaisse, qu'ils ne le sont dans les molécules gazeuses telles que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

La chaleur spécifique des *carbones amorphes* dépend de leur structure; elle est du même ordre que celle du graphite, et ce sont les variétés les moins denses qui présentent les valeurs les plus élevées.

CHALEUR DE COMBUSTION ET CHALEUR DE TRANSFORMATION DES DIVERSES VARIÉTÉS DE CARBONE. — Les diverses variétés de carbone dégagent des quantités de chaleur différentes dans leur combustion en présence d'un excès d'oxygène. D'après BERTHELOT et PETIT (2), sous pression constante, 1 atome = 12 gr. des diverses modifications, dégagent, pour donner 44 gr. d'anhydride carbonique, les quantités de chaleur suivantes:

- a) Diamant: 94,310 grandes calories.
- b) Graphite: 94,810 grandes calories.
- c) Carbone amorphe: 94,650 grandes calories.

Les valeurs précédentes permettent de calculer la chaleur de transformation du graphite et du carbone amorphe en diamant.

- a) Chaleur de transformation du graphite en diamant: 0Cal., 500.
- b) Chaleur de transformation du carbone amorphe en diamant: 3Cal., 330.
- c) Chaleur de transformation du carbone amorphe en graphite: 2Cal., 840.

Quant aux causes qui président aux transformations, nous savons que le graphite est la forme la plus stable aux

(1) H. ERDMANN. *Traité de Chimie*, t. I, p. 464.

(2) BERTHELOT et PETIT. *Ann. Ch. Phys.* (6), t. CXXXI, p. 80, 1889.

températures élevées. Les matières minérales, en faibles proportions, ne favorisent pas sa formation (ARSEM) [1].

D'après les recherches de SCHENCK et HELLER (2), de SMITS (3), les tensions de vapeur du carbone amorphe, du diamant et du graphite, appréciables d'une façon indirecte entre 500° et 550°, sont entre elles comme les nombres 4 — 2 — 1: la forme la plus stable ayant la tension de vapeur la plus faible. La transformation des divers carbones en graphite est donc possible, dès 500°. Expérimentalement, VOGEL et TAMMANN (4) ont transformé le diamant en graphite à 1000° environ.

La formation du diamant est encore fort mystérieuse; il semble cependant que le carbone se sépare de ses solutions sous forme de diamant, sous l'influence d'une pression très élevée, à une température modérée; cette formation paraît facilitée par la présence de quelques matières étrangères dont on retrouve toujours des traces dans les diamants les plus purs (THRELFALL) [5].

ACTION DES RÉACTIFS CHIMIQUES. — L'action des réactifs chimiques sur les trois états allotropiques présente des différences bien moins grandes que les actions physiques.

Une seule réaction permet de différencier nettement les trois variétés de carbone: c'est la façon dont elles se comportent vis-à-vis du réactif de BRODIE (6), mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Le *diamant* n'est pas attaqué par ce mélange; le *graphite* est transformé en un corps jaune clair, appelé *oxyde graphitique*; le *carbone amorphe* est dissous avec formation d'anhydride carbonique.

Le mélange d'acide sulfurique concentré et de permanganate de potassium agit comme le mélange précédent (G. CHARPY) [7].

(1) ARSEM. *Chem. News.*, t. CV, p. 38, 1912.

(2) SCHENCK et HELLER. *D. Ch. Ges.*, t. XXXVIII, p. 2139, 1905.

(3) SMITS. *D. Ch. Ges.*, t. XXXVIII, p. 4037, 1905.

(4) VOGEL et TAMMANN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIX, p. 598, 1909.

(5) R. THRELFALL. *Chem. Soc.*, t. XCIII, p. 1331, 1908.

(6) BRODIE. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XLIX, p. 466, 1860.

(7) G. CHARPY. *C. R.*, t. CXLVIII, p. 920, 1909.

L'action du mélange de BRODIE sur le graphite a été étudiée par BRODIE, M. BERTHELOT et H. MOISSAN (1) ; ces savants considèrent cette réaction comme véritablement caractéristique du graphite.

Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'anhydride chromique n'attaque pas sensiblement le diamant à la température ordinaire, mais il dissout le graphite et le carbone amorphe en donnant de l'anhydride carbonique. Cette réaction est employée pour doser le carbone total dans les aciers et dans la fonte. A chaud, le diamant est lui-même oxydé avec formation d'anhydride carbonique (ROGERS) [2].

Les autres réactions chimiques n'offrent pas de différences sensibles entre les trois variétés de carbone ; seule, la température où la réaction commence, diffère d'une modification à l'autre ; mais le produit obtenu finalement reste identique.

(1) H. MOISSAN. *Loc. cit.*, p. 236.

(2) ROGERS. *Am. J. Sc.* (2), t. VI, p. 110, 1847.

SILICIUM

Jusqu'à ces dernières années, on admettait que le silicium pouvait se présenter sous divers états allotropiques. En réalité, cet élément peut être obtenu soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé.

Silicium amorphe. — Le silicium, mis en liberté de ses combinaisons avec le fluor, le chlore ou l'oxygène, à une température inférieure à son point de fusion, se sépare à l'état amorphe.

En 1897, M. VIGOUROUX (1) a montré que les différentes variétés de silicium amorphe obtenues par BERZÉLIUS (2), ainsi que celles décrites par la suite, étaient des mélanges de silicium et de divers siliciures. Cet auteur a précisé les conditions dans lesquelles il faut opérer pour obtenir le silicium amorphe pur. On doit faire réagir sur de la silice finement pulvérisée, du magnésium en poudre, en présence d'un excès de magnésie. L'oxyde de magnésium dilue la masse des corps réagissants, diminue l'élévation de température et régularise la réaction.

Le silicium ainsi préparé est une poudre amorphe, très divisée, de couleur marron clair, sans éclat, de densité 2,35 (VIGOUROUX). Le silicium pulvérulent ne peut être fondu au contact de l'air, car il se forme une couche extérieure de silice très peu fusible empêchant la fusion de l'élément; mais on peut fondre le silicium amorphe sous une couche de chlorure de sodium fondu. Le silicium pulvérulent prend également naissance lorsqu'on fait passer à haute température un courant de fluorure de silicium sur du sodium

(1) VIGOUROUX. *An. Ch. Phys.* (7), t. XII, p. 153, 1897.

(2) BERZÉLIUS. *An. Ph. Gilbert*, t. XXXVI, p. 89, 1810.

(HEMPEL et HAASY) [1]. Dans les mêmes conditions, les vapeurs de tétrachlorure de silicium donnent aussi du silicium amorphe. DE CHALMOT (2) a obtenu ce produit en faisant réagir le soufre sur le siliciure de cuivre.

D'après les mesures de TROOST et HAUTEFEUILLE (3), la transformation du silicium amorphe en silicium cristallisé dégage +6,9 cal. (pour 1 at. = 28). Cette valeur a été déduite de l'attaque comparative du silicium amorphe et du silicium cristallin par l'acide nitrofluorhydrique.

Cette détermination ancienne mériterait d'être reprise en opérant sur des variétés amorphes et cristallisées, pures, telles qu'on sait les obtenir actuellement.

Silicium cristallin. — Le silicium se dissout en quantité appréciable dans différents métaux fondus, notamment dans l'aluminium, le plomb, le zinc, l'argent, etc. (MOISSAN et SIEMENS) [4]; et c'est en faisant réagir le sodium ou l'aluminium sur les composés du silicium, en présence de ces métaux, qu'on obtient le plus commodément le silicium cristallin.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (5) a obtenu le premier le silicium cristallisé, en faisant réagir, à la température du rouge, le sodium sur le fluosilicate de potassium, en présence de zinc grenailé. M. VIGOUROUX a modifié avantageusement le procédé en remplaçant le sodium par de la tournure d'aluminium.

Le silicium cristallisé s'obtient aussi en maintenant pendant 24 heures, à la température de fusion de l'argent, un mélange de 35 parties de fluosilicate de potassium et de 1 partie d'aluminium. La masse refroidie, traitée par l'acide

(1) HEMPEL et HAASY. *Zeit. an. Chem.*, t. XXIII, p. 32, 1900.

(2) DE CHALMOT. *Zeit. Electrochemie*, t. V, p. 200.

(3) TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. Ch. Phys.* (5), t. IX, p. 76, 1876.

(4) MOISSAN et SIEMENS. *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 657 et 1299, 1904.

(5) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *An. Ch. Phys.* (3), t. XLIII, p. 27, 1855.

chlorhydrique, et finalement par l'acide fluorhydrique, abandonne le silicium cristallisé (WÔHLER) [1].

De nombreuses réactions analogues aux précédentes permettent de préparer le silicium cristallin. C'est également cette variété que l'on obtient en opérant au four électrique. MOISSAN (2) le premier a montré que le carbone réduit la silice à la température du four électrique, avec formation de silicium sublimé et de silicium fondu, tous deux cristallins.

Le silicium cristallisé est d'un gris ardoisé à éclat métallique. Les cristaux possèdent un aspect différent, suivant les conditions de cristallisation. Les cristaux obtenus par l'intermédiaire du zinc ou bien encore ceux obtenus à la température du four électrique, sont en aiguilles formées d'octaèdres cubiques allongés dont l'étude cristallographique a été faite par SÉNARMONT (3). La cristallisation, par l'intermédiaire de l'aluminium, fournit des cristaux plats, en forme de tables hexagonales, constituant le *silicium graphitoïde* de SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

MILLER (4), en faisant l'étude des caractères cristallins de ces tables, a montré qu'elles appartenaient aussi au système cubique; les cristaux aciculaires sont des octaèdres déformés par l'allongement d'un axe ternaire; les cristaux tabulaires sont des octaèdres déformés par l'aplatissement d'un même axe.

Le silicium cristallisé en aiguilles a pour densité 2,43 (PLAYFLAIR) [5]; le silicium cristallisé en tables hexagonales a pour densité 2,49 à 10° (WÔHLER) [6], (DEVILLE) [7]. La chaleur spécifique a été déterminée par un certain nombre de savants: REGNAULT (8) a trouvé, pour le silicium

(1) WÔHLER. *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. XCVII, p. 484, 1856.

(2) MOISSAN. *C. R.*, t. CXX, p. 1393, 1895.

(3) SÉNARMONT. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XLVII, p. 169, 1856.

(4) MILLER. *Jahresb.*, t. CXCI, 1866.

(5) PLAYFLAIR. *Proc. Roy. Soc. Edimbourg*, t. IV, p. 241, 1862.

(6) WÔHLER. *Ann. Chem. Pharm., Liebig*, t. XCVII, p. 266, 1856.

(7) DEVILLE. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XLIX, p. 71, 1857.

(8) REGNAULT. *Ann. Ch. Phys.* (3), t. LXIII, p. 5, 1861.

cristallisé dans le zinc, une chaleur spécifique moyenne de 0,1774 entre 20° et 100°. WEBER en a étudié la variation, en fonction de la température.

Le silicium fond vers 1400°. La fusion est très rapide au four électrique, et c'est généralement le silicium fondu, obtenu au four électrique, qui est livré par l'industrie; son aspect ne diffère pas sensiblement des variétés cristallisées; la cassure en est franchement cristalline.

On ne connaît donc que deux variétés distinctes du silicium: une variété amorphe, et une variété cristalline d'aspect différent, suivant les conditions de cristallisation.

ÉTAIN

On connaît au moins trois variétés allotropiques de l'étain. Dans les conditions ordinaires de température et de pression, l'étain est un corps blanc d'argent, doué d'un certain éclat, ductile, très malléable, à texture cristalline formée de prismes à quatre pans appartenant au système quadratique. Sa densité est voisine de 7,17 (1).

Lorsqu'on chauffe l'étain blanc tétragonal, il se transforme, vers 200°, en une autre variété cristallisant dans le système orthorhombique (2-3). Cette transformation est réversible; et par refroidissement lent et progressif, l'étain orthorhombique se transforme, à 170°, en étain blanc ordinaire. L'étain orthorhombique est très fragile, facile à pulvériser. Sa densité est voisine de 7,3. Il fond à 232° (4), en donnant une liquide dont la densité est légèrement supérieure (5).

Sous l'influence d'un abaissement notable de température l'étain blanc augmente de volume, se boursoufle, et finalement se résout en une poudre grise, impalpable, formée d'octaèdres microscopiques, de densité égale à 5,8 (6).

On connaît donc trois variétés cristallines de l'étain. Un certain nombre de recherches ont été faites afin de savoir si les transformations étaient réversibles, et afin de déterminer les températures de transition; cela permet de fixer l'intervalle de stabilité des divers états allotropiques. Les

(1) MILLER. *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. LVIII, p. 660, 1843.

(2) H. VON FOULLON. *Wien. géolog. Verhandl.*, p. 237, 1881.

(3) TRECHMANN. *The Min. Mag. and J. Min. Soc.*, décembre 1879.

(4) HEYCOK et NEVILLE. *J. Chem. Soc.*, t. LXVII, p. 160, 1895.

(5) NIES et WINKELMANN. *An. Ph. Chem. Wied.*, t. XIII, p. 43, 1881.

(6) RAMMELSBERG. *D. Chem. Gesell.*, t. III, p. 724, 1870, et *Berl. Ac. Ber.*, p. 225, 1880.

recherches ont surtout porté sur la transformation de l'étain blanc quadratique en étain gris octaédrique.

En 1851, L. ERDMANN (1) signala le premier le changement de l'étain blanc en étain gris; mais cette observation, faite sur d'anciens tuyaux d'orgues, passa inaperçue.

Le même phénomène fut observé par FRITSCHÉ (2), en 1869; cet auteur étudia les causes de la transformation.

A la suite des froids intenses qui sévirent en Russie pendant l'hiver 1867-1868, FRITSCHÉ constata que des blocs d'étain très pur, conservés en dépôt à Saint-Pétersbourg, avaient subi une désagrégation particulière et étaient réduits partiellement en une poudre grise très ténue. La poudre présentait à l'analyse la même teneur élevée en étain que les blocs restés compacts (99,96 0/0). Chauffée légèrement, elle devint gris clair, et d'aspect analogue à celui de l'étain blanc ordinaire. Le produit obtenu, refroidi de nouveau à -40° , revint à l'état de poussière grisâtre. La transformation de l'étain blanc en étain gris était donc réversible, et semblait résulter uniquement de l'action du froid.

Après la communication de FRITSCHÉ, de nombreux auteurs s'occupèrent du passage de l'étain blanc dans la variété grise, la recherche des conditions dans lesquelles ces variétés se transforment l'une dans l'autre étant très importante au point de vue de l'emploi de ce métal. La transformation partielle en étain gris fut constatée sur divers objets en étain, tels que boutons d'uniforme militaire, médailles et pièces d'étain conservés dans les musées ou les églises.

Jusqu'à ces dernières années, les causes qui provoquent la transformation de l'étain blanc en étain pulvérulent gris étaient mal connues, et la température de transition différerait sensiblement suivant les auteurs.

Pour certains, la transformation était due à des chocs violents et répétés; d'autres l'attribuaient à une variation su-

(1) L. ERDMANN. *J. prakt. chem.* (1), t. LII, p. 428, 1851.

(2) FRITSCHÉ. *An. Ch. Ph.* (4), t. XXVI, p. 321, 1872.

bite de température, ou encore à une contraction des couches externes sous l'influence d'un fort abaissement de température. D'autre part, tandis que FRITSCHÉ avait pu obtenir la variété grise en refroidissant l'étain blanc à -40° , SCHAUM (1) ne put obtenir cette transformation en employant comme source de froid un mélange d'éther et de neige carbonique, ou encore l'air liquide.

Pour quelques auteurs, l'étain blanc se transforme en étain gris vers 35° , et, pour d'autres, le changement ne s'opère qu'à 100° environ (2).

Dans une série de recherches récentes, E. COHEN (3) et ses collaborateurs, en s'appuyant sur les principes de la thermodynamique, ont précisé les causes de la transformation réversible des deux variétés blanche et grise de l'étain; ils ont pu fixer exactement la température de transition.

L'emploi d'une pile de transformation et la méthode dilatométrique ont permis de fixer tout d'abord la température de transition aux environs de 20° ; par la suite, le point de transition a été trouvé exactement égal à 18° . Au-dessus de cette température, l'étain gris est hors d'équilibre, et les agents capables de faire cesser l'état métastable provoqueront sa transformation dans la variété tétragonale; parmi les agents les plus actifs, il faut citer l'élévation de température (4), et la solution aqueuse de chlorostannate d'ammonium qui est capable de dissoudre de petites quantités d'étain (5). Au-dessous de 18° , l'étain blanc est hors d'équilibre, et tous les objets en étain sont en général à l'état métastable, car la température ambiante dans nos contrées est bien souvent inférieure à 18° . Mais, près du point de transition, la vitesse de changement est

-
- (1) SCHAUM, *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. CCCVIII, p. 18, 1899.
(2) RAMMELSBERG, *Loc. cit.*
(3) E. COHEN et VAN EYK, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXX, p. 601, 1899.
(4) E. COHEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXIII, p. 57, 1900.
(5) E. COHEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXV, p. 588, 1900. Voir
E. COHEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XXXVI, p. 513, 1901.
E. COHEN, *Zeit. Phys. Chem.*, t. XLVIII, p. 243, 1904.

nulle en pratique, et les objets en étain ne s'émiettent pas en variété pulvérulente.

La vitesse de transformation peut être augmentée, à une même température, en catalysant par un cristal d'étain gris ou par le chlorostannate d'ammonium. La transformation peut être aussi provoquée en abaissant la température. D'après les expériences de E. COHEN, la vitesse avec laquelle l'étain blanc se transforme en étain gris atteint son maximum vers -48° , puis décroît, et devient si faible aux températures voisines de -80° , que la quantité d'étain gris formée dans un temps limité est pratiquement nulle. Ces faits expliquent les résultats négatifs de SCHAUM que nous avons relatés plus haut.

D'après les mesures de COHEN, la densité de l'étain blanc égale 7,28 à 18° ; la densité de l'étain gris égale 5,75 à la même température; dans la transformation, le volume augmente donc de 25 pour cent, le métal se gonfle et finalement se déchire. Si la transformation se poursuit, le métal perd complètement sa cohésion et se résoud en une poudre impalpable. Un fragment d'étain semi-transformé peut, à une température inférieure à 18° , provoquer la transformation d'une pièce d'étain intacte. COHEN a donné à ce phénomène le nom de *peste de l'étain* (1).

En résumé, on connaît actuellement :

1° Un étain liquide plus dense que le solide dont il résulte par fusion, stable au-dessus de 232° .

2° Trois variétés solides cristallines énantiotropes.

a) L'étain blanc orthorhombique, dont la densité est voisine de 7,3; cette variété est stable entre 232° , point de fusion, et 170° .

b) L'étain blanc quadratique, de densité 7,28; stable entre 170° et 18° .

c) L'étain gris octaédrique, de densité 5,75; stable aux températures inférieures à 18° .

(1) E. COHEN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXIII, p. 625, 1908; — Voir E. COHEN. *Conférence faite à la Société de chimie physique à Paris*, le 20 décembre 1909.

Entre 10° et 250° , on remarquera donc 3 changements d'état. On rencontrera deux points de transition à 18° et à 170° , et le point de fusion à 232° .

La représentation graphique des variations d'une propriété physique quelconque de l'étain, en fonction de la température, sera constituée par une série de courbes, tournant leurs convexités vers les températures élevées, et se coupant sous de petits angles aux points de transition. Aux températures au-dessous de son point inférieur de transformation, chacune de ces courbes se prolonge par une portion correspondant aux états métastables.

Ces régions ont été observées, pour l'étain surfondu, par RAMMELSBURG; pour l'étain orthorhombique par TREEDMANN et FOULLON, et pour l'étain quadratique par COHEN et GOLDSCHMIDT (1).

(1) COHEN et GOLDSCHMIDT. *Zeit. Phys. Chem.*, t. L, p. 225, 1904.

CHAPITRE II

ÉTATS ALLOTROPIQUES DES MÉTAUX

Les métaux, par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, se distinguent nettement des autres corps simples, et de nombreuses hypothèses particulières ont été émises sur leur constitution moléculaire.

Pour quelques auteurs (DITTE notamment), les métaux peuvent exister sous une infinité d'états allotropiques distincts. Mais de récentes recherches ont montré que certains ne subissent aucune transformation allotropique avant leur point de fusion, tandis que d'autres présentent un nombre, toujours très limité d'ailleurs, de transformations accompagnées d'un effet thermique.

D'autre part, les métaux employés couramment subissent dans la pratique métallurgique des effets mécaniques puissants qui modifient la plupart de leurs propriétés physiques, d'où résultent les modifications que l'on observe quelquefois. Enfin, suivant leur mode d'obtention, les métaux peuvent prendre des aspects différents, sans cependant que ces divers changements constituent de vrais états allotropiques distincts.

Nous parlerons d'abord de ces modifications particulières avant de décrire les faits actuellement connus sur les états allotropiques des différents métaux.

Modifications subies par les métaux soumis à une action mécanique puissante. — Sous l'influence du martelage, du laminage, de la torsion, de la traction ou de la compression, les propriétés physiques des métaux présentent des variations notables; de tels métaux sont dits *écrouis*. Le métal écroui se trouve dans l'état métastable par rapport au même métal non écroui. C'est ainsi que le premier peut former l'électrode soluble d'un élément de pile, dont la deuxième électrode est constituée par le même métal non écroui.

En général, tous les facteurs capables de faire cesser l'état métastable peuvent favoriser la transformation du métal ayant subi une action mécanique brutale et faire cesser les effets de l'écrouissage. A la température ordinaire, le passage dans la forme la plus stable a lieu avec une vitesse excessivement faible; mais elle devient beaucoup plus grande par le *recuit*, c'est-à-dire par l'élévation de température, comme c'est le cas, en général, pour tous les phénomènes analogues. Le contact avec la forme la plus stable augmente également la vitesse de transformation d'une façon appréciable.

Les effets du laminage et de l'écrouissage ont été étudiés à propos de l'étain, par VON HASLINGER et par E. COHEN (1). Ces phénomènes ont été retrouvés par E. COHEN et INOUE (2) pour le plomb, par SCHLETT (3) pour le platine et le nickel. De pareils faits paraissent se produire avec tous les métaux soumis à de grands efforts mécaniques. C'est ce que E. COHEN appelle la *fatigue du métal*; celui-ci tend, sous diverses influences, à reprendre l'état stable dans les conditions extérieures où il se trouve.

En général, la compression augmente la densité des

(1) E. COHEN. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXVIII, p. 214, 1909.

(2) E. COHEN et INOUE. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXI, p. 202, 1910.

(3) W. SCHLETT. *Ann. der Phys.*, 1908.

métaux; mais les expériences de KAHLBAUM (1) et celles de SPRING (2) ont montré qu'au-dessus d'une pression de 10.000 atmosphères environ, la densité du métal diminue; celui-ci augmente de volume dans une proportion très appréciable. SPRING a donné le nom de *métaux flués* aux métaux soumis à une compression énergique dans le passage à la filière sous l'effort d'une pression dépassant parfois 20.000 atmosphères.

D'après KAHLBAUM, le point de transformation du métal ordinaire en métal flué est nettement défini.

Le métal flué est à l'état métastable; il peut former l'électrode soluble d'une pile de transformation, dont l'autre électrode est constituée par le même métal non flué. Sous l'action de la chaleur, le métal flué subit le recuit; sa densité présente un nouvel accroissement et atteint sa valeur maximum. Les autres propriétés physiques présentent des changements corrélatifs.

D'après SPRING, les métaux flués subissent une *pseudo-fusion* et se comportent comme des corps liquides, c'est-à-dire comme des corps amorphes; un réchauffement ultérieur permet le retour à l'état cristallin.

L'état flué présente donc de grandes analogies avec l'état écroui; tous deux sont hors d'équilibre, et leur instabilité peut expliquer certains faits constatés dans l'emploi des métaux.

Métaux obtenus par électrolyse. — Dans l'électrolyse des solutions salines, le métal peut se séparer, selon les conditions de milieu, sous forme spongieuse, sous forme pulvérulente sans trace de cristallisation apparente, ou bien encore sous différentes formes cristallines.

De pareils faits ont été signalés pour le plomb par WÆHLER (3), par SCHUZENBERGER (4). Récemment, COHEN

(1) KAHLBAUM. *Phys. Zeit.*, 1901, p. 32.

(2) SPRING. *Journal de Chimie physique*, t. I, p. 593, 1903.

(3) WÆHLER. *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. C, p. 127, 1856.

(4) SCHUZENBERGER. *B. Soc. Chim.* (2), t. XXX, p. 3, 1878.

et INOUE (1) ont fait une série de recherches physico-chimiques sur le plomb et ont montré que, suivant les conditions de l'électrolyse, il se dépose des cristaux octaédriques ou des lames minces. Mais ces variétés ne peuvent constituer une pile de transformation; elles n'offrent donc aucune différence dans leur constitution moléculaire et ne forment pas des états allotropiques distincts.

Il paraît en être de même pour les dépôts électrolytiques de cuivre obtenus par SCHUZENBERGER (2), par ULLMANN (3), et qui ont été étudiés ultérieurement par WIEDEMANN (4) et par FÖRSTER et SEIDEL (5).

Nous avons eu l'occasion de voir que l'antimoine électrolytique n'est pas une variété allotropique définie de ce corps.

Métaux à l'état colloïdal. — Un très grand nombre de métaux ont été obtenus tout d'abord à l'état colloïdal par l'action d'un agent réducteur sur un sel approprié. Les suspensions colloïdales obtenues par voie chimique ne sont jamais pures; les *granules* renferment toujours une certaine quantité de substances étrangères retenues par adsorption, et une purification prolongée provoque, en général, la floculation de la liqueur.

A l'aide des différentes méthodes physiques décrites par BREDIG et par SVEDBERG (6) on obtient des suspensions colloïdales métalliques d'une très grande pureté, les granules et le liquide intermicellaire étant seuls en présence. Mais la division en particules extrêmement fines ne constitue pas un état allotropique distinct; l'état colloïdal paraît indépendant du métal pulvérisé et ne dépend que du mode de préparation. Sa stabilité dépend surtout des

(1) COHEN et INOUE. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXXIV, p. 202, 1910; — Voir STOLBA. *J. Prakt. Chem.*, t. XCIV, p. 113, 1865.

(2) SCHUZENBERGER. *C. R.*, t. LXXXVI, p. 1265, 1878.

(3) ULLMANN. *Chem. Zeit.*, t. XX, p. 808, 1896.

(4) WIEDEMANN. *Ann. Ph. Chem. Wied.*, t. VI, p. 81, 1879.

(5) FÖRSTER et SEIDEL. *Zeit. An. Chem.*, t. XIV, p. 106, 1897.

(6) Th. SVEDBERG. *Méthodes de préparation des solutions colloïdales des substances inorganiques*. Dresde, 1909.

forces capillaires et électriques développées au contact des granules et du liquide interposé.

Métaux fulminants. — SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY (1), reprenant les observations anciennes de BUNSEN (1869), ont montré que l'action de l'acide chlorhydrique sur les alliages du zinc avec les métaux de la famille du platine, donne un résidu pulvérulent capable, au moindre contact, de déflagrer avec incandescence. Ils ont expliqué ces faits en admettant qu'il y a passage d'un état allotropique dans un autre plus stable avec un dégagement de chaleur assez vif pour que la transformation soit explosive.

Nous avons vu que l'antimoine pouvait aussi se présenter à l'état fulminant; nous avons montré que cette propriété était due à la présence de substances étrangères et ne décelait pas une transformation allotropique proprement dite.

COHEN et STRENGERS (2) ont étudié les causes qui rendent fulminants les métaux de la mine du platine; leurs recherches ont surtout porté sur le *rhodium fulminant*. Les faits observés permettent de penser que la propriété fondamentale du rhodium fulminant résulte de l'explosion provoquée au contact du métal très divisé, du mélange d'hydrogène et d'oxygène occlus dans les pores du métal.

Les métaux explosifs ne forment donc pas une variété allotropique distincte, cette propriété particulière étant essentiellement due à la présence de substances étrangères.

Métaux poreux et pulvérulents. — Certains métaux, notamment le platine, peuvent se présenter sous une forme poreuse sans éclat, ou bien encore sous forme d'une poudre très ténue. Ces formes sont douées d'un grand pouvoir absorbant et d'un pouvoir catalytique considérable, plus ou moins accentués suivant les procédés de préparation employés. Ce ne sont pas des états allotropiques proprement

(1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY. *C. R.*, t. XC, p. 198, 1880; — t. XCIV, p. 1557, 1882; — t. CIV, p. 1580 et 1667, 1887.

(2) E. COHEN et STRENGERS. *Zeit. Phys. Chem.*, t. LXI, p. 698, 1908.

dits, et ces propriétés sont essentiellement dues à l'état d'extrême division du métal.

Transformations allotropiques des métaux sous l'influence d'une variation de température. — Les recherches faites sur la variation des propriétés physiques des métaux sous l'influence d'un changement de température conduisent à admettre un nombre très limité de transformations allotropiques se produisant, d'une façon progressive, par l'élévation de la température.

Certaines propriétés physiques se prêtent mieux que d'autres à de pareilles recherches, ainsi que l'a montré M. H. LE CHATELIER (1, 2), à qui l'on doit de belles études sur cette question.

En général, les transformations moléculaires des métaux, ne sont jamais instantanées. Ces retards, fort importants, sont une cause de complications très grande dans l'étude de leurs modifications allotropiques. C'est ainsi que les changements de volume accompagnant le passage d'une forme à l'autre demandent une dépense de travail d'autant plus grande que le corps est plus dur; aussi l'étude du coefficient de dilatation ne donne pas des résultats satisfaisants.

PIONCHON (3) a obtenu de meilleurs résultats en mesurant les chaleurs spécifiques.

M. H. LE CHATELIER a obtenu des résultats très nets par la mesure des conductibilités électriques. D'après ce savant, les métaux qui ne présentent pas de transformation moléculaire ont une conductibilité qui croît proportionnellement avec la température; tel est le cas du platine, de l'argent. Mais un grand nombre de métaux présentent, comme le zinc, le fer, le nickel, des transformations moléculaires brusques se produisant à des températures bien définies, et comparables à celles que subissent les corps cristallisés.

(1) H. LE CHATELIER. *C. R.*, t. CXI, p. 454, 1890.

(2) H. LE CHATELIER. *IV^e Congrès inter. de ch. appl.*, S. du 24 juillet 1900.

(3) PIONCHON. *C. R.*, t. CIII, p. 1123; 1886.

Les résistances électriques éprouvent à ces températures des variations brusques et très nettes dans leur loi d'accroissement.

Ces transformations allotropiques sont également mises en évidence par des expériences sur la vitesse de réchauffement des métaux. De l'ensemble des recherches d'OSMOND (1), de PIONCHON, de H. LE CHATELIER et de ses élèves, il résulte que les métaux, au point de vue de leurs transformations allotropiques, se comportent exactement comme les autres corps simples.

(1) OSMOND. *C. R.*, t. CIII, p. 744 et p. 1135, 1886; — Voir CHARPY, t. CXVII, p. 850, 1893.

ZINC

L'étude de la résistance électrique du zinc, en fonction de la température, décelle une transformation moléculaire de ce métal vers 360° ; à ce moment, la résistance électrique du zinc augmente brusquement (H. LE CHATELIER) [1].

Les recherches de MÖNKEMEYER (2) ont fixé la température de transformation aux environs de 340° . Elles montrent aussi qu'en général le point de transition est abaissé dans les alliages du zinc; il devient voisin de 321° pour les alliages renfermant 97,5 de ce métal. La présence de l'antimoine élève le point de transformation; celui-ci atteint 359° pour une teneur de 45 pour 100 de zinc.

Tout récemment, LACHTCHENKO (3) a étudié avec beaucoup de précision le refroidissement du zinc pur. La courbe représentant la vitesse de refroidissement est régulière jusqu'à 340° - 350° ; elle présente alors un point d'inflexion, puis elle varie de nouveau d'une façon uniforme; entre 340° et 350° , le zinc éprouve donc une modification réversible. La chaleur de transformation serait de 190 petites calories (pour $Zn = 65.5$). Le zinc semble posséder une troisième forme, stable à la température ordinaire, car dans ces conditions il est cassant et ne devient malléable et ductile qu'entre 100° et 150° . Les recherches de LACHTCHENKO ne lui ont pas permis de fixer nettement les limites de stabilité du zinc malléable.

(1) H. LE CHATELIER. *C. R.*, t. CXI, p. 454, 1890.

(2) K. MÖNKEMEYER, *Zeit. An. Chem.*, t. XLIII, p. 182, 1905.

(3) N. LACHTCHENKO. *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XLV, p. 552, 1913.

FER

Les états allotropiques du fer sont de beaucoup les mieux connus parmi les états allotropiques des différents métaux.

Un certain nombre de travaux ont été faits sur cette question, parmi lesquels il convient de citer les recherches d'OSMOND, de PIONCHON, de M. H. LE CHATELIER, de M. CHARPY, de TAMMANN, etc.

La première observation est due à GORE (1). Cet auteur avait remarqué qu'en laissant refroidir un fil de fer porté à la température du rouge vif, celui-ci n'éprouve pas un retrait régulier; de plus, au rouge sombre, la contraction irrégulière est interrompue par une dilatation brusque et momentanée. Ces faits furent confirmés par BARETT (2) quelques années plus tard. Celui-ci observa le phénomène inverse dans l'action de la chaleur sur un fil de fer. D'autre part, en répétant l'expérience de GORE dans l'obscurité, BARETT observa qu'à la température du rouge sombre, le fil de fer redevient brusquement rouge clair; il a désigné ce phénomène du nom de *recalcescence*. La recalcescence, ainsi que l'a montré M. H. LE CHATELIER, est le passage d'une forme instable dans la forme stable avec dégagement de chaleur (3).

Par la suite, PIONCHON (4) a étudié systématiquement la

(1) GORE. *Proc. Roy. Soc.*, t. XVII, p. 260, 1869.

(2) BARETT. *Ph. Mag.* (4), t. XLVI, p. 472, 1873.

(3) Ce phénomène est analogue à celui que l'on constate quand on fait cesser la surfusion de l'eau, maintenue hors d'équilibre à -6° , -8° . La glace se forme immédiatement, et un thermomètre placé dans le liquide surfondu accuse une élévation de température; celle-ci devient stationnaire à la température du changement d'état.

(4) PIONCHON. *C. R.*, t. CIII, p. 1123, 1886.

variation de la chaleur spécifique du fer pur jusqu'à 1500°. OSMOND (1) a caractérisé les divers états allotropiques du fer en étudiant la vitesse de refroidissement. M. H. LE CHATELIER (2) a mesuré la variation du coefficient de dilatation et la conductibilité électrique.

L'ensemble de ces recherches montre que le fer pur éprouve, aux températures élevées, une série de transformations allotropiques réversibles caractérisées par des absorptions de chaleurs latentes plus ou moins importantes. Les points de transition sont assez difficiles à fixer expérimentalement, à cause des retards dans les transformations; on connaît seulement les limites extrêmes, parfois distantes de 30° à 40°, entre lesquelles elles doivent être comprises.

Fer α . — La modification stable, à la température ordinaire du *fer α* , constitue un métal aux reflets légèrement violacés, cristallisé dans le système cubique, de densité 7,3, et doué de propriétés magnétiques.

Fer β . — Chauffé avec précaution, le fer α se transforme vers 750°, en une nouvelle variété, non magnétique, appelée *fer β* . Cette transformation semble se produire d'une façon continue, dans un intervalle de 30° environ; elle n'est accompagnée d'aucun changement de volume appréciable, et la quantité de chaleur mise en jeu dans ce passage est très faible. C'est la transformation A₂ dans la notation d'OSMOND.

Fer γ . — La variété β subit vers 900°, une nouvelle transformation, accompagnée d'un effet thermique considérable, d'un changement notable dans le coefficient de dilatation et dans la loi de variation de la résistance électrique. C'est la plus importante des transformations du fer. Elle correspond à la transformation A₃ de la notation d'OSMOND, et la variété du fer stable au-dessus de 900°, constitue le fer γ .

(1) OSMOND. *C. R.*, t. CIII, p. 743 et 1135, 1886.

(2) H. LE CHATELIER. *C. R.*, t. CX, p. 283, 1890.

Cette modification cristallise en octaèdres réguliers. Vers 1300°, le fer γ semble se transformer en une quatrième variété magnétique constituant le fer δ . Cette forme a été jusqu'ici peu étudiée.

Enfin, ROBERT AUSTEN a signalé, vers 500°, une transformation dans le fer très pur, mais son existence est encore douteuse.

En somme, le fer pur peut se présenter sous trois états différents bien connus, et peut-être existe-t-il sous un plus grand nombre de formes.

Les divers points de transformation présentent une importance pratique considérable, et de nombreux auteurs ont recherché systématiquement les causes qui peuvent faire varier ces températures de transition. Dans cet ordre d'idées, nous ne ferons que citer les recherches d'OSMOND (1) ; celles de TAMMANN (2), qui a étudié l'influence de la pression, l'action du carbone et du nickel, et celles de MM. CHARPY et CORNU (3), qui ont étudié l'action du silicium.

(1) OSMOND. *C. R.*, t. CX, p. 346, 1890.

(2) TAMMANN. *Z. An. Ch.*, t. XXXVII, p. 448, 1905.

(3) CHARPY et CORNU. *C. R.*, t. CLVII, 4 août 1913.

NICKEL ET COBALT

Le nickel et le cobalt présentent des modifications allotropiques analogues à celles du fer.

L'étude de la variation de la chaleur spécifique, faite par PIONCHON (1), a montré que le nickel et le cobalt subissent une modification allotropique, le premier vers 300°, et le second vers 900°. A ces températures élevées, le nickel et le cobalt perdent aussi leur propriété magnétique.

En étudiant la variation de la résistance électrique du nickel, en fonction de la température, M. H. LE CHATELIER (2) a trouvé un point de transformation très net vers 340°.

(1) PIONCHON. *Ann. Ch. Ph.* (6), t. XI, p. 85, 1887.

(2) H. LE CHATELIER. *C. R.*, t. CX, p. 283, 1890.

CONCLUSION

D'après les faits exposés ci-dessus, il résulte que *les moyens permettant d'obtenir les divers états allotropiques* d'un même élément sont des plus variés. Tantôt c'est une réaction lente qui met en liberté le corps simple sous une forme particulière, tantôt l'élément est libéré dans une réaction brutale. Bien souvent, la règle d'OSTWALD s'applique, et ce n'est pas sous la forme la plus stable que le corps simple apparaît. Mais grâce aux nombreux agents capables de faire cesser les états métastables, on peut, dans la majeure partie des cas, provoquer la transformation de l'état préalablement formé et obtenir la variété vraiment stable dans les conditions de température et de pression où l'on se trouve.

En général, une même substance possède un *nombre* limité d'états allotropiques différents, mais ce nombre est fort variable; il devient très grand dans le cas du soufre, dont on connaît près de 18 formes allotropiques distinctes.

La *stabilité* des états allotropiques des divers éléments n'est pas comparable, car les différentes modifications allotropiques ne sont pas elles-mêmes comparables.

Il semble cependant que la stabilité apparente d'un état allotropique, c'est-à-dire la difficulté que l'on éprouve à obtenir une transformation d'état, dépend de la valence de l'élément (VAN'T HOFF) et peut-être aussi de la dureté du corps simple, de son état plus ou moins compact. Avec les métaux, les retards observés dans la transformation sont très grands (H. LE CHATELIER), et, d'autre part, ce sont les variétés les plus compactes qui se transforment le plus difficilement.

Les causes mêmes de l'allotropie nous échappent jusqu'à présent; nous ne pouvons que constater la singulière propriété que possèdent les éléments de pouvoir exister sous des formes distinctes, offrant parfois des différences extraordinaires, comme dans le cas du carbone-diamant et du carbone amorphe. Nous ne pouvons, pour le moment, que chercher à étudier les conditions d'existence, de stabilité, et mesurer les grandeurs physiques qui se manifestent lors du passage d'une modification dans une autre.

La classification des différents états allotropiques a donné lieu à un grand nombre de systèmes.

Pendant bien longtemps, la polymérisation a été considérée comme étant le facteur essentiel de l'allotropie. Il semble cependant que d'autres faits interviennent, et nous pouvons distinguer :

1° Les états allotropiques offrant une orientation particulière des molécules, et comprenant :

a) Les états cristallins réversibles, dont le type correspond aux modifications octaédrique et prismatique du soufre.

b) Les états cristallins non réversibles, dont un exemple est donné par le phosphore blanc cubique.

c) Les états cristallins particuliers, tels que le fer β , qui a perdu ses propriétés magnétiques.

2° Les états allotropiques présentant une accumulation plus ou moins considérable d'atomes dans une même molécule, sans trace d'orientation, et comprenant :

a) Les états qui proviennent d'une complexité moléculaire différente et connue. C'est le cas des divers états allotropiques gazeux. En général, ces modifications sont réversibles et obéissent aux lois des phénomènes de dissociation en milieu homogène. Parfois, l'on peut maintenir aisément la forme instable à la température ordinaire, comme dans le cas particulier de l'ozone.

b) L'allotropie dynamique du soufre amorphe où les deux variétés ont la même complexité moléculaire et cependant

possèdent des propriétés distinctes. Leur transformation réversible a conduit SMITS à admettre la présence d'un atome ou d'un groupe d'atomes particulièrement mobiles, analogues à ceux que l'on rencontre dans les composés tautomères, tels que les cyanures et l'éther acéto-acétique.

c) Les états solides amorphes, en général hors d'équilibre, obtenus dans la plupart des cas à l'aide de réactions brusques. Parfois l'élément amorphe est pulvérulent; bien souvent il est compact à l'état vitreux ou trempé. Tel est le cas du phosphore blanc ordinaire, du sélénium vitreux, et, en général, de tous les corps brusquement portés à une température suffisamment basse pour que la vitesse de cristallisation soit pratiquement nulle.

Les divers états allotropiques ne se distinguent pas seulement par leurs aspects extérieurs, mais ils diffèrent aussi par l'énergie potentielle qu'ils renferment. Cette énergie se manifeste sous forme de chaleur latente cédée brusquement et uniquement au point de transition, dans le cas des variétés à transformation réversible; et ce dégagement ou cette absorption de chaleur sont accompagnés d'une variation brusque de toutes les propriétés physiques. Mais dans le cas des variétés hors d'équilibre, des états trempés, par exemple: du soufre mou, du sélénium vitreux, du phosphore blanc ordinaire, la transformation avec dégagement brusque de chaleur s'opère à toutes les températures où la vitesse de cristallisation prend une valeur appréciable.

Si la chaleur latente de transformation est analogue à la chaleur latente de fusion d'un corps pur et prend une valeur constante pour une même transformation; la chaleur dégagée dans le second cas est variable, et doit être comparée à la chaleur cédée quand on provoque la solidification d'un liquide surfondu. Il y a donc une différence essentielle dans la façon dont les divers états allotropiques cèdent l'énergie qu'ils ont à l'état potentiel.

En résumé, l'allotropie doit être considérée comme un cas particulier de l'isométrie. Les mêmes lois, basées sur les

principes de la thermodynamique et sur la notion du milieu homogène, régissent les transformations réversibles ou non qui peuvent affecter les corps composés et les corps simples.

L'isomérisie correspond à une conception bien plus grande, car elle comprend non seulement les transformations communes aux corps composés et à ceux que nous considérons actuellement comme simples, mais encore certaines transformations irréversibles (telles que celle de trois molécules d'acétylène en une molécule de benzine), qui n'ont pas d'analogues dans le cas des corps simples.

La condensation de trois molécules d'acétylène en une molécule de benzine, sans retour possible de la benzine à l'acétylène, est le type d'une isomérisie qu'on a parfois désigné sous le nom d'*isomérisie chimique*.

Certains savants ont pensé qu'il existait une *allotropie chimique* de même nature. Cette notion soulève le troublant problème de la transmutation des éléments et permettrait de prévoir la réductibilité des corps simples; donc, nous résumerons brièvement les faits principaux se rattachant à cette question.

DUMAS, dans ses leçons sur la philosophie chimique, reprenant l'hypothèse du Dr PROUT sur l'unité de matière, avait cherché à démontrer que les poids atomiques des éléments étaient des multiples du quart de celui de l'hydrogène.

Les relations numériques qui existent entre les poids atomiques des corps simples qui forment certaines familles chimiques, notamment la famille des métalloïdes divalents: oxygène, soufre, sélénium, tellure; celle des métaux alcalins: lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, montrent que ces faits ne sont certainement pas dus au hasard; ils marquent les traces d'une loi naturelle qui nous échappe encore.

Les déterminations très précises de STASS, de MARIGNAC et d'autres savants, n'ont pas confirmé l'hypothèse de PROUT et de DUMAS. Les différents poids atomiques ne sont pas des multiples entiers les uns des autres, et l'on a dû renoncer

à concevoir les différents corps simples comme étant des polymères d'une substance unique.

Nous connaissons, d'autre part, des éléments tels que le nickel et le cobalt, qui possèdent des poids atomiques très voisins, et qui cependant présentent des réactions bien différentes. De tels éléments forment-ils une classe particulière d'*allotropie chimique*?

En outre, BERZÉLIUS croyait qu'il existait deux séries de sulfures de phosphore correspondant aux deux états allotropiques du phosphore connus de son temps.

M. BERTHELOT pensait aussi que le soufre amorphe pouvait former deux séries de combinaisons où le soufre agissait tantôt comme élément électro-positif, tantôt comme élément électro-négatif.

Les recherches de M. BERTHELOT et BRODIE ont conduit ces savants à décrire l'existence de plusieurs séries d'oxydes graphitiques correspondant à autant de variétés de graphite.

Les états allotropiques pourraient donc maintenir leur individualité à travers certaines transformations chimiques; mais ce sont là des faits difficiles à contrôler, et la majeure partie des réactions chimiques nous montrent que toutes les variétés allotropiques d'un même corps donnent finalement la même combinaison. La chaleur mise en jeu dans la réaction, et la température à laquelle elle commence, présentent seulement une différence. Quant au nickel et au cobalt, nous devons les considérer comme étant réellement des corps simples différents, car nous ne connaissons pas, à l'heure actuelle, des réactions assez puissantes capables de nous prouver que ce sont là deux isomères, ou deux formes isomériques d'une troisième substance réellement élémentaire.

L'atome, cependant, cesse pour nous d'être absolument indivisible. Les phénomènes de radio-activité ont conduit RUTHERFORD à émettre une hypothèse, aussi hardie que simple, d'après laquelle ces phénomènes seraient produits par la destruction explosive de l'atome du corps simple

radio-actif. Si cette destruction est fréquente, l'élément est instable, et son existence passera en général inaperçue. Si cette dislocation ne se fait qu'à des intervalles suffisamment espacés, l'élément sera pratiquement invariable; c'est le cas des éléments connus jusqu'à ce jour, en exceptant cependant l'uranium et le thorium. Enfin, si la destruction de l'atome se produit lentement, mais d'une façon constante, elle donne lieu aux phénomènes lumineux, électriques, calorifiques bien connus, avec émission d'un rayonnement particulier sous forme de fragments d'atome projetés avec une très grande force vive.

Cette perte continue d'une certaine partie d'atome, provoque une variation dans les propriétés de l'élément radio-actif; il est transformé en un autre corps simple. Ainsi, par une série de destructions en cascade, l'uranium donne naissance, d'une part à l'hélium, et d'autre part à une série de corps simples tels que le radium, le niton (émanation du radium), pour donner finalement du plomb radio-actif et le polonium.

Trois séries distinctes, comprenant les produits de désintégration de l'uranium, du thorium et de l'actinium présentent ces phénomènes. Les trois éléments radioactifs connus ont une *vie moyenne* dont la durée, ni trop longue, ni trop courte, présente les conditions les plus heureuses pour l'étude de leur destruction.

Mâis, pour le moment, nous ne pouvons qu'observer cette transformation spontanée. Les plus violentes réactions, les sources d'énergie les plus actives ne peuvent influencer les phénomènes radio-actifs pour les accélérer ou les retarder.

Si réellement la radio-activité est une propriété générale de la matière, ainsi qu'il a été énoncé, l'atome ne doit plus être considéré comme irréductible; il n'est pas question ici d'une transmutation des éléments dans le sens des anciens alchimistes, mais d'une désintégration spontanée et continue des corps simples se transformant en éléments de plus en plus légers.

D'après diverses considérations récemment émises, la masse elle-même des éléments tels que nous les connaissons, ne serait plus constante. Les corps simples soumis à diverses réactions perdent une certaine quantité d'énergie; or, celle-ci possède une certaine inertie, et la perte de l'énergie entraîne une perte de poids (LANGEVIN) [1].

C'est ainsi que dans les transformations radio-actives, la somme des poids des atomes formés différerait de celle des atomes transformés d'une quantité égale au quotient de la variation d'énergie par le carré de la vitesse de la lumière (LANGEVIN).

Dès lors, les légères différences qui existent entre les poids atomiques, déterminés expérimentalement, et ceux calculés d'après l'hypothèse de PROUT, en prenant l'hydrogène comme unité, peuvent être expliquées.

« Si, par exemple, l'atome d'oxygène résulte de la condensation de 16 atomes d'hydrogène ou de 4 atomes d'hélium ($\text{He} = 4$), il suffirait, pour expliquer le poids atomique 15,87 *inférieur* à 16, d'admettre que cette condensation s'est accompagnée d'une *perte* d'énergie cinq fois plus grande seulement que celle dégagée pendant la transformation d'un atome de radium en radium D. Loin de constituer une énigme, ces écarts, où nous verrions la preuve expérimentale de l'inertie et de la pesanteur de l'énergie, nous apporteraient, au contraire, des renseignements précieux sur la filiation possible des éléments et sur la grandeur des énergies mises en jeu pendant leurs transformations » (LANGEVIN) [2].

Ces considérations fort inattendues paraissent devoir ébranler les principes de la conservation de la matière et de la conservation de l'énergie. Cependant, si l'atome n'est plus cette masse indivisible, immuable, caractéristique de chaque élément chimique, nous ne pouvons influer sur sa

(1) P. LANGEVIN. *Journal de Physique* (5), t. III, pp. 553-587, 1913.

(2) P. LANGEVIN. *Loc. cit.*, pp. 587-588.

transformation, et les actions chimiques et physiques les plus puissantes s'arrêtent à l'atome. Pour les phénomènes étudiés ordinairement dans les laboratoires et portant sur la matière prise à l'état compact, la loi de l'individualité de l'atome et celle de la conservation de la masse s'appliquent toujours. Les équations chimiques ne cessent pas d'être vraies dans la pratique, car cette perte de poids, excessivement faible, ne peut être décelée à la balance et reste toujours, de beaucoup, inférieure aux erreurs de pesée (LANDOLT) [1].

D'ailleurs, les modifications allotropiques ne sont pas des changements intra-atomiques; elles n'affectent que le corps simple compact présentant une masse homogène sensible, et dès qu'il y a variation dans les propriétés chimiques, le phénomène étudié n'est plus de l'allotropie.

(1) H. LANDOLT. *Zeit. Phys. Chem.*, t. I, p. 12, 1893; — *Sitz. Akad. Wissensch.*, p. 354, 1908.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
 PREMIÈRE PARTIE. — DE L'ALLOTROPIE EN GÉNÉRAL	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etats allotropiques stables</i>	13
Changement d'état.....	13
Allotropie et état physique.....	14
Règle des phases.....	14
Représentation graphique.....	15
Systèmes invariants. — Point de transition.....	16
Systèmes monovariants. — Courbe de transition.....	16
 CHAPITRE II. — <i>Transformation des variétés stables</i>	19
Enantiotropie, monotropie, pseudo-monotropie.....	19
Théorème de Le Châtelier.....	20
Equation de Clapeyron.....	22
 CHAPITRE III. — <i>Etats allotropiques hors d'équilibre et leur transformation</i>	24
Etats hors d'équilibre.....	24
Transformation des états hors d'équilibre. — Vitesse de transformation.....	25
Influence du choc, du frottement.....	26
Influence du contact de la forme stable.....	26
Influence des dissolvants.....	27
Influence des catalyseurs.....	28
Influence des radiations.....	28
Influence de la température.....	28
Transformations successives. — Règle d'Ostwald.....	30
Obtention des variétés hors d'équilibre.....	31
 CHAPITRE IV. — <i>Détermination de la température de transformation</i>	32
Méthodes dilatométriques.....	32
Méthodes tonométriques.....	34
Mesures de solubilité.....	35
Méthode thermométrique.....	35
Méthodes calorimétriques.....	36
Méthodes optiques.....	36
Méthodes électriques.....	36

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Ets allotropiques des métalloïdes</i>	39
Hydrogène.....	39
Iode	42
Oxygène. — Ozone.....	47
Soufre	64
Sélénium	82
Tellure	91
Azote	94
Phosphore	97
Arsenic.....	105
Antimoine.....	111
Carbone.....	115
Silicium.....	130
Etain.....	134
CHAPITRE II. — <i>Ets allotropiques des métaux</i>	139
Modifications subies par les métaux soumis à une puissante action mécanique. — Métaux flués.....	140
Métaux obtenus par électrolyse.....	141
Métaux à l'état colloïdal.....	142
Métaux fulminants.....	143
Métaux poreux et pulvérulents.....	143
Transformations allotropiques des métaux sous l'influence d'une variation de température.....	144
Zinc	146
Fer	147
Nickel et cobalt	150
CONCLUSION	151

